

# Formação dos aluminetos de níquel a partir de pós metálicos

---

Rúben Filipe Silva Santos

Orientado pela Professora Doutora Filomena Viana

<b>CANDIDATO</b>	Rúben Filipe Silva Santos	<b>CÓDIGO:</b> 040508010
<b>TÍTULO</b>	Formação dos aluminetos de níquel a partir de pós metálicos	
<b>DATA</b>	21 de Julho de 2009	
<b>LOCAL</b>	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - Sala C603, 11h30	
<b>JÚRI</b>	Presidente	Professor Doutor Manuel Vieira, DEMM/FEUP
	Arguente	Professor Doutor Aníbal Guedes, DEM/EEUM
	Orientador	Professora Doutora Filomena Viana, DEMM/FEUP

*Os que semeiam com lágrimas  
Ceifarão com clamor jubilante.*

**Salmo 126:5**

# *Agradecimentos*

Depois de muito tempo e esforço investidos, chega por fim o último passo na escrita da dissertação, ... mas nem por isso o menos importante! Evidentemente, sou apenas um dos intervenientes deste trabalho, dado que a presente tese é o fruto da colaboração e interferência de todo um colectivo de pessoas que, de uma ou outra forma, participaram na sua construção e desenvolvimento. Assim resta-me, com genuína sinceridade, manifestar a minha gratidão a essas pessoas e também à Fundação para a Ciência e Tecnologia pelo projecto PTDC/CTM/69645/2006.

Em primeiro lugar quero agradecer à Professora Doutora Filomena Viana por todo o interesse, dedicação e paciência que se provaram infundáveis da sua parte durante todo o activo acompanhamento que prestou a este trabalho, como minha orientadora científica. Também pelas suas valiosas sugestões, muito úteis e práticas na execução experimental, bem como pelas suas críticas construtivas que contribuíram para a edificação desta tese. Ainda pela sua amizade e cordialidade que me motivaram, e mantiveram esta experiência num ambiente agradável e descontraído; com quem muito aprendi e cuja companhia muito enriqueceu a minha formação.

Também ao Professor Doutor Manuel Vieira pelo acompanhamento mantido, pelas sugestões dadas e pela ajuda fornecida no acesso a equipamentos de uso necessário. Também pela sua amizade, companheirismo e pela forma pronta como atendeu a quaisquer necessidades deste desenvolvimento.

Ao Professor Doutor Luís Filipe Malheiros pela sua gentileza em fornecer o suporte bibliográfico solicitado e pela prontidão demonstrada no esclarecimento de dúvidas.

À Professora Doutora Maria Teresa Vieira da FCTUC por ter feito possível o acesso a equipamentos necessários e ao Eng.º João Paulo Dias do IPN pela intervenção directa e activa na preparação de elementos essenciais a este estudo.

Ao Doutor Jorge Ferreira do INETI pela sua amabilidade em efectuar as análises de difracção de raio-X, que assumiram um papel bastante importante nesta investigação.

À Doutora Daniela Silva do CEMUP pela sua simpatia e cooperação nas observações em microscopia electrónica de varrimento que foram fundamentais nesta pesquisa científica.

Ao Senhor Ramiro Soares pela sua gentil disponibilidade no auxílio na execução experimental de algumas tarefas oficiais e laboratoriais.

À Eng.<sup>a</sup> Cláudia Lopes pela sua intervenção pertinente e oportuna na operação de equipamentos e pelo fornecimento de ferramentas e acessórios de trabalho imprescindíveis.



Também pela sua amizade e pelos momentos partilhados ao longo deste trabalho, que me proporcionaram uma atmosfera flexível e descontraída.

À Eng.<sup>a</sup> Sónia Simões pela colaboração directa no tratamento e provisão de informação inerente à execução experimental e pela sua amizade e companheirismo desfrutados que me incentivaram a manter o empenho.

Quero também agradecer aos meus companheiros académicos, em especial aos que detiveram um maior impacto sobre mim, à Cátia, à Inês, à Maria, ao Paulo e ao Orlando, por todas as aulas, trabalhos, testes e exames que realizamos juntos, pelos bons e maus momentos que vivemos, por todas as experiências que partilhamos; pelos nossos almoços, pelas nossas conversas, pelas nossas discussões filosóficas; pela amizade que construímos ao longo dos últimos cinco anos e por tudo aquilo que com cada um deles aprendi! Também à Débora, amiga e colega de faculdade, um especial obrigado pela ajuda na resolução de questões técnicas no âmbito da escrita formal desta dissertação.

A muitos outros amigos teria palavras de gratidão a estender, pela interferência mais ou menos directa que impuseram na concretização deste presente trabalho. Também a esses, que sabem quem são, o meu muito obrigado!

Por último, mas não de menor relevância, agradeço sentidamente aos meus pais e restante família pelo apoio, compreensão e amparo nas ocasiões de maior desânimo e cansaço; em especial à minha irmã, Salomé, que esteve ao meu lado sempre que precisei e que foi crucial na minha chegada até aqui. Foi pela sua paciência compassiva e atitude altruísta que, há cinco anos atrás, tornou possível o meu acesso ao ensino superior, ainda que turbulento; de outra forma a minha vida poderia ter tomado um rumo diferente, sem nunca chegar a cruzar este ponto.

Por isso é a ti, mana, a quem dedico esta tese!

## Objectivos

O principal objectivo deste trabalho é o estudo da formação dos aluminetos de níquel a partir de pós metálicos de níquel e alumínio, através da síntese auto propagável de alta temperatura (também conhecida por SHS) em modo de explosão térmica. Como objectivo secundário, e justificativo do principal, está a intenção de utilizar o processo anterior para estabelecer uma ligação entre substratos de  $\gamma$ -TiAl por difusão no estado sólido.

## Resumo

O carácter exotérmico da reacção de formação de aluminetos de níquel a partir dos constituintes elementares, e a elevada velocidade de libertação de energia que lhe está associada, apresenta um elevado potencial para ser utilizado em vários processos industriais. Neste trabalho foi estudada a reacção de formação do NiAl a partir de pós de Ni e Al, com vista à sua utilização como material de adição na ligação por difusão no estado sólido entre componentes de aluminetos de titânio e níquel. O calor gerado pela reacção será libertado directamente na zona da ligação promovendo a difusão, possibilitando a união a temperaturas inferiores às habitualmente utilizadas.

Nesta investigação foram preparados compactos em verde de uma mistura de pós de níquel e alumínio na proporção equimolar e realizaram-se ensaios calorimétricos nesses compactos bem como em pós não compactados. Os produtos resultantes foram observados com microscopia electrónica de varrimento e analisados quimicamente por espectroscopia de dispersão de energia de raio-X. Paralelamente foram feitas análises por difracção de raio-X, apenas sobre os pós não compactados. Posteriormente realizaram-se ligações por difusão entre amostras de uma liga de  $\gamma$ -TiAl, utilizando os compactos em verde como material de adição.

Os ensaios de DSC confirmaram o carácter exotérmico da reacção entre o níquel e o alumínio, não sendo a quantidade de calor libertado uma função explícita da taxa de aquecimento. A intensidade dessa libertação é condicionada pela taxa de aquecimento, aumentando para aquecimentos mais rápidos; este efeito é reforçado pela pressão de compactação dos pós, sendo maior para pressões maiores. Antes da reacção, os pós não compactados permanecem no seu estado metálico mas apresentam zonamento de composição após a reacção, na qual são formados vários intermetálicos,  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , NiAl e  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . Os pós compactados também apresentam um zonamento idêntico, composto pelas mesmas fases. Uma excepção verificou-se para os pós compactados a 637MPa; quando aquecidos a 30°C/min. até 750°C apresentam uma composição homogénea de NiAl. A ligação por difusão no estado sólido de  $\gamma$ -TiAl utilizando pós compactos de níquel e alumínio como material de adição resulta numa interface de união complexa, com a presença de prováveis compostos tais como  $\text{NiAl}_2\text{Ti}$ , NiAl e  $\text{NiTi}_2(\text{Al})$ , distribuídos por regiões mono e bifásicas. A existência de poros e fissuras na interface demonstra a necessidade de aprofundar este estudo.

## Abstract

The exothermic behavior of nickel aluminides formation from its elemental constituents and its high energy release rate represents a big potential for use in many industrial processes. In this work it was studied the formation reaction of NiAl from Ni and Al powders, looking for its use as bonding material for solid state diffusion joining of nickel and titanium aluminides. The reaction's generated heat is released directly at the bonding zone, promoting the diffusion and making possible the joining at lower temperatures than usual.

In this investigation were prepared green compacts from a nickel and aluminium equimolar powder blend and were performed calorimetric tests on both, compacted and non compacted powders. After those tests products were observed with scanning electron microscopy and chemically analyzed by energy dispersion spectroscopy. It was also performed X-ray diffraction on non compacted powders. Additionally it was prepared green compacts that were used as bonding material in joining by solid state diffusion of  $\gamma$ -TiAl.

DSC experiments confirmed the exothermic behavior of the reaction between nickel and aluminium, showing that heat release is not an explicit function of heating rate. That release's intensity is conditioned by the heating rate, being higher for faster heating rates; this effect is enhanced by powders compaction pressure, being higher for higher pressures. Before the reaction, non compacted powders remain metallic but show composition zoning after it, at which several intermetallics are formed,  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , NiAl e  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . Compacted powders also present a similar zoning, compound by the same phases. An exception was noticed for powders compacted at 637MPa; when heated at 30°C/min. up to 750°C they show an homogeneous composition of NiAl. The solid state diffusion joining of  $\gamma$ -TiAl using nickel and aluminium compacted powders as bonding material results on an complex union interface, with the presence of probable compounds such as  $\text{NiAl}_2\text{Ti}$ , NiAl e  $\text{NiTi}_2(\text{Al})$ , spread by mono and biphasic regions. Pores and fissures existence at the interface shows the need to develop this study.

## Índice

Objectivos.....	i
Resumo .....	ii
Abstract.....	iii
1. Contexto e Motivação .....	1
2. Introdução teórica .....	3
3. Estado da Arte .....	6
4. Materiais e Procedimento experimental .....	14
5. Resultados - análise e discussão .....	18
5.1. Formação dos aluminetos de níquel a partir de pós metálicos .....	19
5.1.1. DSC e análise termodinâmica .....	19
5.1.3. XRD .....	30
5.1.2. SEM e EDS .....	34
5.2. Ligação por difusão no estado sólido .....	53
6. Conclusões.....	58
7. Sugestões e propostas para trabalhos futuros.....	60
8. Bibliografia .....	61
Anexos.....	A

## 1. Contexto e Motivação

A constante evolução técnica na indústria exige sempre, e cada vez mais, o desenvolvimento de novos materiais, necessários ao fabrico de inúmeros produtos para diversas aplicações tecnológicas, tendo em vista a melhoria do desempenho e da redução contínua da razão custo/propriedades. Essa necessidade tem impulsionado a investigação em ciência e engenharia dos materiais no sentido de desenvolver e melhorar não apenas os materiais mas também os processos inerentes à sua transformação, ligação e utilização.

A indústria química, automóvel, aeronáutica e aeroespacial [1] são particularmente exigentes na manutenção da resistência mecânica e à corrosão a altas temperaturas. Por décadas estas exigências têm sido satisfeitas pelo bom desempenho que as superligas de níquel, níquel-ferro e cobalto oferecem. No universo dos metais estas ligas enfrentam uma actual e contínua tendências para a sua substituição por outras. Os aluminetos intermetálicos de níquel e sobretudo de titânio surgem como concorrentes das superligas pela aliciante vantagem do aumento da resistência específica (ver tabela 1) [2-4]. A principal oposição à generalização do uso destes aluminetos reside na relativa fragilidade que apresentam à temperatura ambiente. Os estudos realizados na expectativa de minimizar este inconveniente conduzem à utilização destas ligas intermetálicas em alguns componentes, como os que estão mostrados na figura 1. [5-7]

Tabela 1 - Comparação de propriedades entre as superligas e o  $\gamma$ -TiAl [1].

Material	Resistência específica <sup>1</sup> (MPa.cm <sup>3</sup> /g)	Rigidez específica <sup>1</sup> (GPa.cm <sup>3</sup> /g)	Extensão após rotura <sup>1</sup> (%)	Extensão após rotura <sup>2</sup> (%)	Temperatura limite de oxidação (°C)	Temperatura limite de fluência (°C)
Superligas	150-174	25	3-5	10-20	1090	800-1090
$\gamma$ -TiAl	122-205	43-45	1-4	10-60	900	1000

<sup>1</sup> À temperatura ambiente.

<sup>2</sup> A alta temperatura.

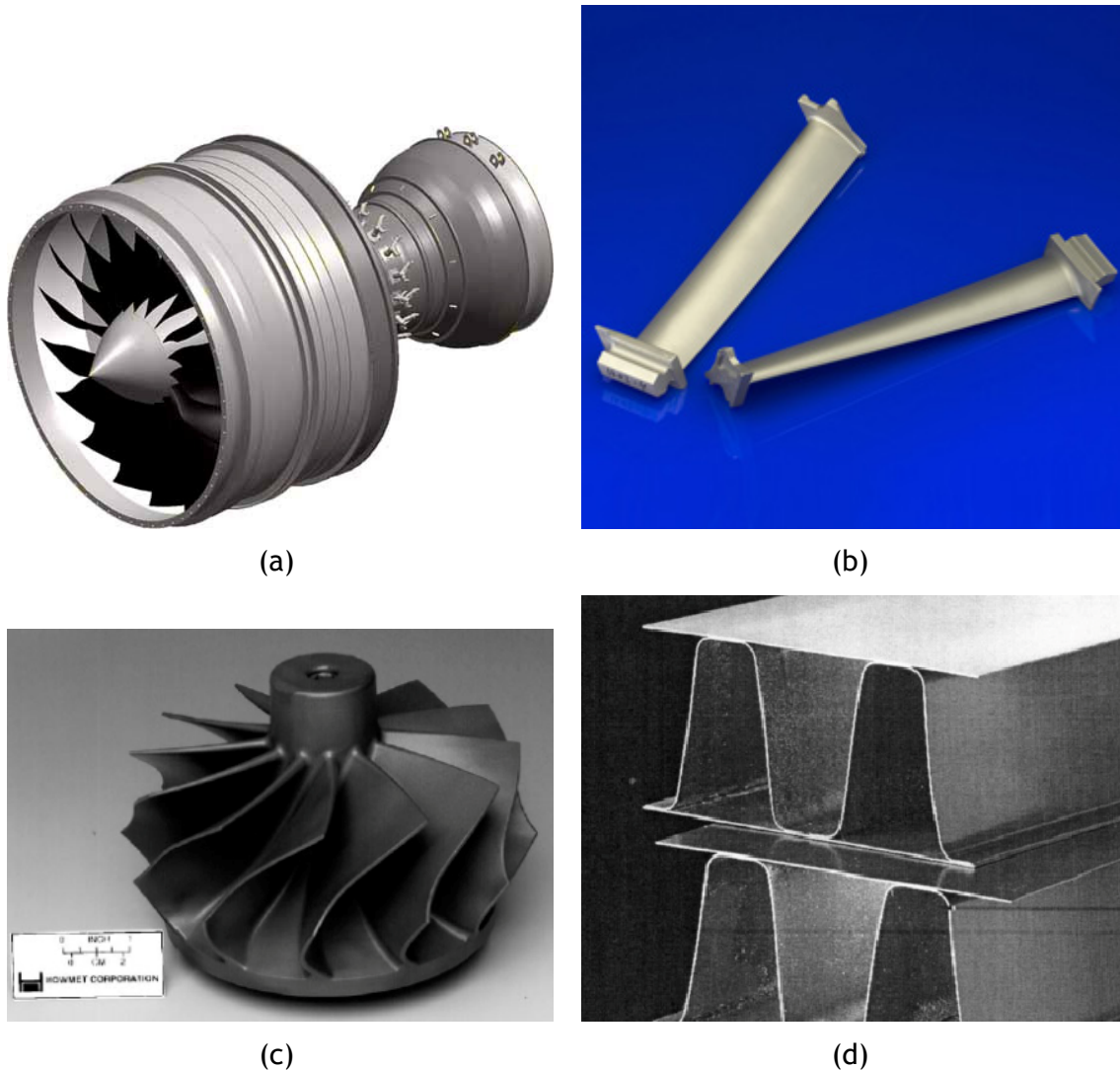


Figura 1 - Componentes que usam o  $\gamma$ -TiAl. Modelo 3D de uma turbina de avião, talvez o candidato mais potencial à utilização de  $\gamma$ -TiAl (a), pás de turbina aeronáutica (b), turbo-compressor de automóvel, obtido por fundição (c) e estruturas internas de suporte utilizadas na indústria aeroespacial (d) [1, 8].

Outra área de estudo, adjacente, tem voltado a sua atenção para um requisito intrínseco ao uso destes intermetálicos, os processos de ligação entre componentes em TiAl e NiAl. Investigadores de diversas universidades do país estudam, há vários anos, técnicas de ligação para estes aluminetos. Já foram experimentadas ligas de brasagem [8], multicamadas alternadas de titânio e alumínio [1] e multicamadas alternadas de níquel e alumínio [9]. O desafio lançado neste presente trabalho é utilizar os mesmos metais sob a forma de pós, com o mesmo intuito de estabelecer uma ligação por difusão no estado sólido entre dois componentes de  $\gamma$ -TiAl. O próximo capítulo vai explicar o porquê de se utilizar uma combinação de níquel e alumínio e como funcionam como material de ligação.

## 2. Introdução teórica

A ligação Ni-Al apresenta-se quimicamente mais estável que as ligações Ni-Ni e Al-Al, sendo por isso uma ligação de mais baixa energia. Quando num sistema binário constituído por Ni + Al metálicos, as ligações Ni-Ni e Al-Al são substituídas por ligações Ni-Al, o excedente de energia é libertado do sistema sob a forma de calor, o que se traduz por uma reacção de natureza exotérmica. A equação 1 descreve genericamente este processo de formação.



Numa consideração prática, experimental, esta reacção de formação pode seguir diferentes percursos, porém, do ponto de vista termodinâmico, pela Lei de Hess, todos eles são energeticamente equivalentes. O esquema da figura 2 apresenta dois desses percursos, resumidos pelas sequências A e B.

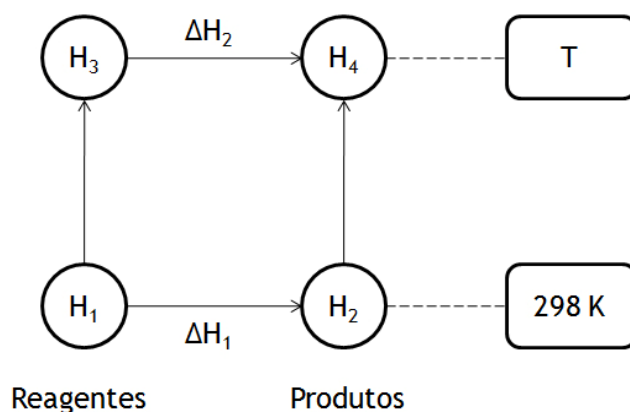


Figura 2 - Diagrama que esquematiza dois percursos de reacção termodinamicamente iguais,  $H_1 \rightarrow H_2 \rightarrow H_4$  e  $H_1 \rightarrow H_3 \rightarrow H_4$ .



A quantidade de energia envolvida no percurso da sequência A é igual à do percurso da sequência B. Para atingir o estado entálpico H<sub>4</sub> (que representa o segundo membro da equação 1), partindo de uma mistura de níquel com alumínio (reagentes) a 25°C (H<sub>1</sub>), é energeticamente indiferente que a reacção entre eles ocorra à temperatura ambiente ou à temperatura T [10, 11].

Esta igualdade termodinâmica é muito útil matematicamente para o estudo da entalpia de formação do NiAl a diferentes temperaturas mas, conforme já referido,



não tem aplicação do ponto de vista experimental. Isto é válido porque, como qualquer outra reacção, a formação do NiAl a partir dos respectivos reagentes metálicos necessita de uma energia de activação. A realidade prática exclui o percurso da sequência A visto não haver qualquer reacção entre o níquel e o alumínio sob as condições PTN (1 atm. a 25°C)<sup>3</sup>. A energia de activação consiste num fornecimento de calor ao sistema que o faz aquecer até à temperatura de reacção (também conhecida como temperatura de ignição,  $T_{ig}$ ), formando NiAl e libertando calor, como está exemplificado na figura 3. Essa quantidade de energia pode ser determinada analiticamente pela equação 2. O mais peculiar neste processo (no caso do sistema Ni + Al) é que uma vez iniciada, a reacção liberta energia suficiente para se auto manter, prescindindo de uma fonte externa de calor. Este tipo de reacção auto sustentável é comumente referido como síntese auto propagável de alta temperatura (SHS, do inglês *Self-propagating High temperature Synthesis*) em modo de explosão térmica<sup>4</sup>.

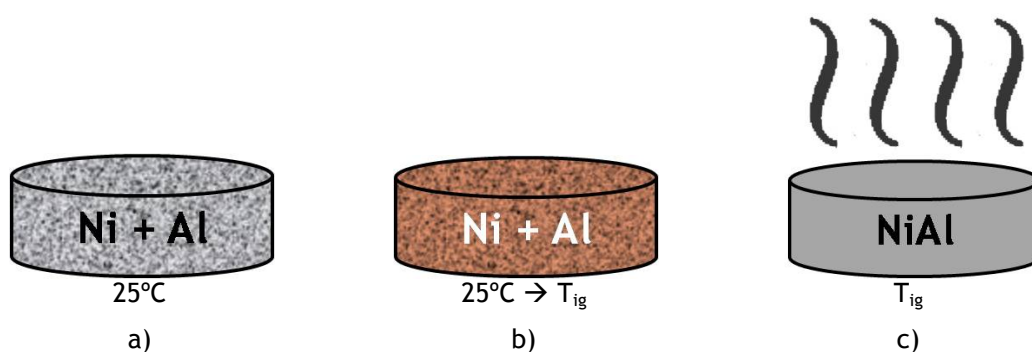


Figura 3 - Mistura dos reagentes (níquel e alumínio) a 25°C (a), aquecimento da mistura até à temperatura de ignição (b) e reacção de formação do NiAl acompanhada da libertação de calor (c).

$$\Delta H_{T(reacção)} = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \{C_p(Ni_xAl_y) - [C_p(Ni) + C_p(Al)]\} dT \quad \text{equação 2}$$

Esta técnica que já é utilizada na indústria para a produção de cerâmicos, apresenta-se como potencial candidata para processos de união por difusão no estado sólido. Como funciona? Entre duas juntas de  $\gamma$ -TiAl são colocados os pós de níquel e alumínio, sendo aquecido o conjunto. Uma vez atingida a temperatura de ignição a SHS produz o calor necessário para, por difusão, estabelecer uma ligação. No

<sup>3</sup> A temperatura à qual uma reacção ocorre depende da pressão aplicada ao sistema. Porém, com o sistema Ni + Al, a pressão necessária para promover uma reacção a 25°C é de uma ordem de grandeza muito elevada, inexequível, sendo por isso assumida a não ocorrência de reacção à temperatura ambiente.

<sup>4</sup> Qualquer referência a este processo, no decorrer desta dissertação, será representada pelas siglas SHS.

entanto, antes de se avançar para a união propriamente dita, é necessário entender os comportamentos químico e termodinâmico dos pós quando aquecidos; como reação, o que produzem, que mecanismos regem o processo e que parâmetros os controlam.

Seguidamente apresentam-se alguns dos resultados obtidos por investigadores que empreenderam estudos sobre a formação dos aluminetos de níquel a partir de pós metálicos.

### 3. Estado da Arte

Uma pesquisa bibliográfica mais detalhada e exaustiva sobre a formação dos aluminetos de níquel a partir de pós já foi feita no primeiro semestre do presente ano lectivo, na disciplina de Seminário; aqui apresenta-se um resumo alargado dos aspectos mais relevantes dessa pesquisa.

Grande parte das investigações neste tema consistiu em ensaios calorimétricos de compactos em verde até à temperatura de reacção e subsequente análise química aos produtos de reacção. Os parâmetros em estudo foram o impacto da velocidade de aquecimento, da pressão aplicada durante o aquecimento e da densidade em verde na temperatura a que ocorre a explosão térmica ( $T_{ig}$ ).

Em 1987 Philpot *et al.* [12] prepararam compactos em verde com pós de níquel ( $<74\mu\text{m}$ ) e alumínio ( $<44\mu\text{m}$ ) a partir de uma mistura com 17,5%at. do elemento mais leve e realizaram ensaios calorimétricos a  $1^\circ\text{C}/\text{min.}$  detectando dois picos exotérmicos a temperaturas que os autores não referem no seu trabalho. Na figura 4 estão imagens de microscopia electrónica antes (a) e depois (b) do primeiro pico e antes (c) e depois (d) do segundo. Antes do primeiro pico, as fases identificadas pelos autores foram níquel (zona 1), alumínio (zona 2),  $\text{NiAl}_3$  (zona 3) e  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  (zona 4); após o primeiro pico só detectaram  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  e Ni. Os compostos formados no segundo pico não são identificados neste trabalho.

Em 1998, Plazamet e Nardou [13] utilizaram compactos em verde (com pressões entre 50-250MPa) de uma mistura de pós de níquel (99,9%;  $5\mu\text{m}$ ) e alumínio (99,5%;  $15\mu\text{m}$ ) na proporção molar de 1:1 e experimentaram várias velocidades de aquecimento em análise térmica diferencial (DTA, do inglês *Differential Thermal Analysis*) sob árgon à pressão atmosférica. Para aquecimentos inferiores a  $5^\circ\text{C}/\text{min.}$ , detectaram dois picos exotérmicos (ver figura 5a), sempre às mesmas temperaturas, ao passo que para aquecimentos mais rápidos detectaram apenas um (ver figura 5b) a uma temperatura que é função quer da velocidade de aquecimento quer da densidade dos compactos em verde, conforme se pode observar nos gráficos das figuras 5c e d.

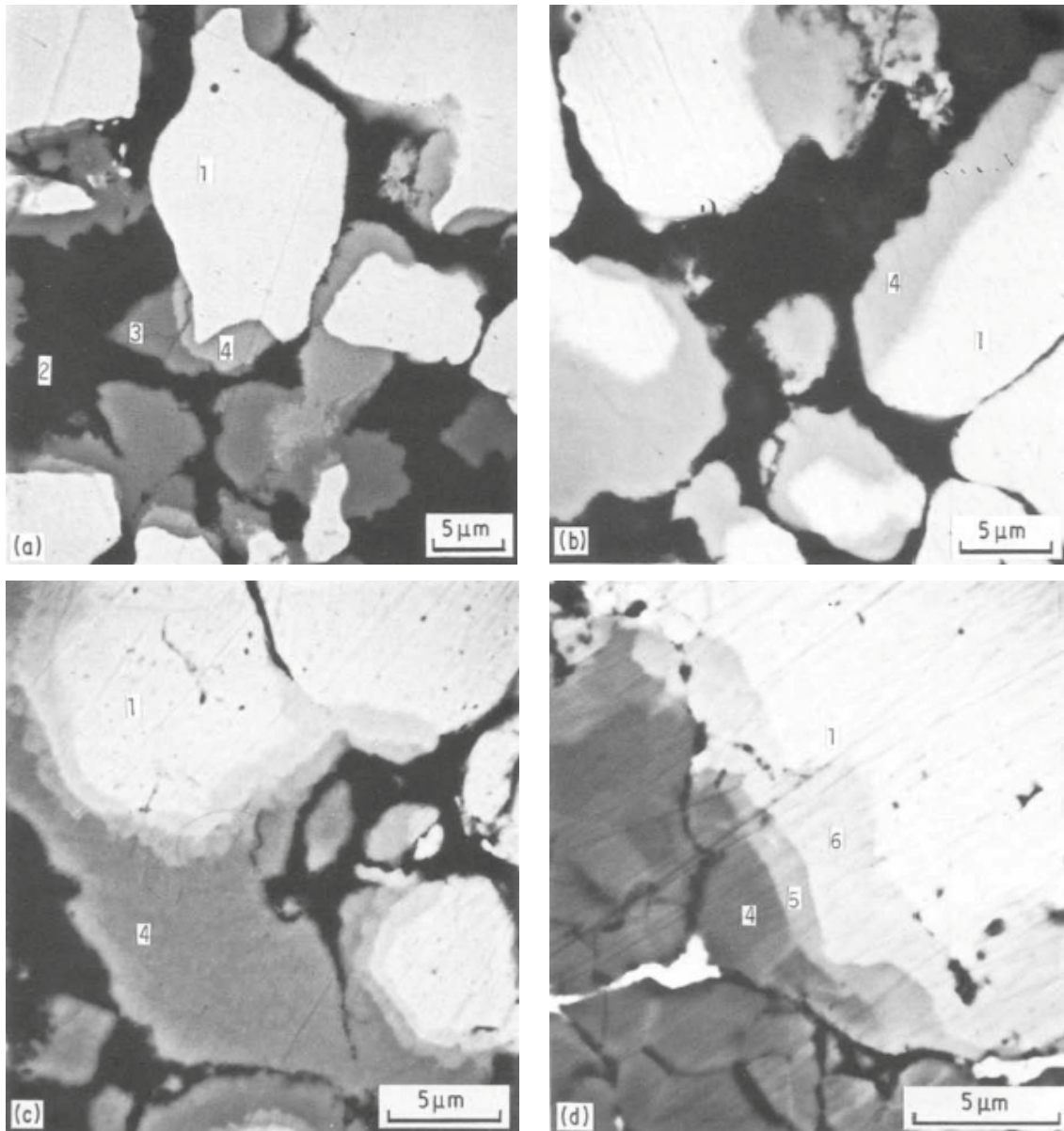


Figura 4 - Imagens de electrões retrodifundidos de SEM, relativa à situação antes (a) e depois (b) do primeiro pico e antes (c) e depois (d) do segundo [12].

Recorreram posteriormente a difracção de raio-X (XRD, do inglês *X-Ray Diffraction*) para identificar as fases presentes num e noutro caso e explicaram que as diferenças entre os resultados obtidos devem-se ao mecanismo de formação que vigora em cada caso. Os difractogramas da figura 6 mostram uma formação progressiva, controlada por difusão no estado sólido, de várias fases, para aquecimentos de 5°C/min. ou menos (a) e, em contrapartida, uma transformação integral, quase simultânea, dos reagentes metálicos (Ni + Al) em NiAl durante a explosão térmica (b) detectada em análise térmica diferencial para aquecimentos mais rápidos.

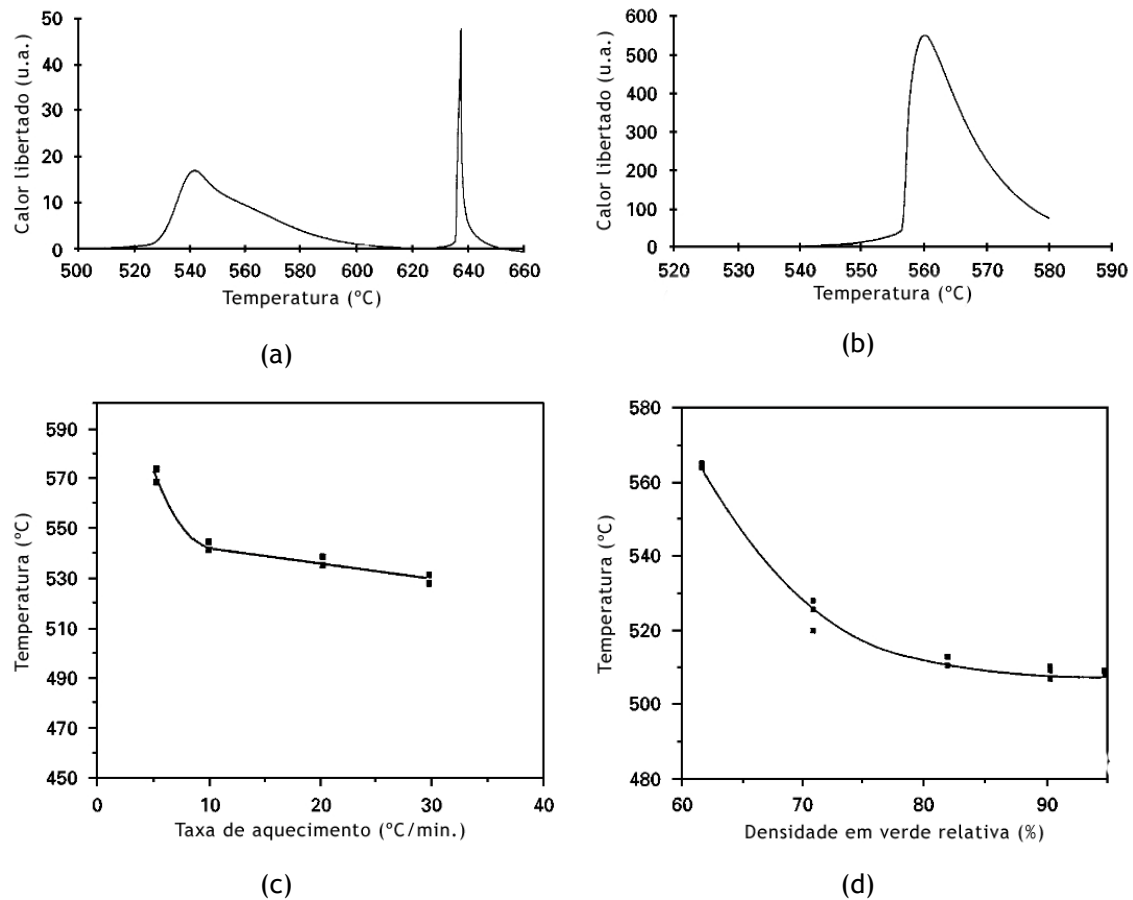
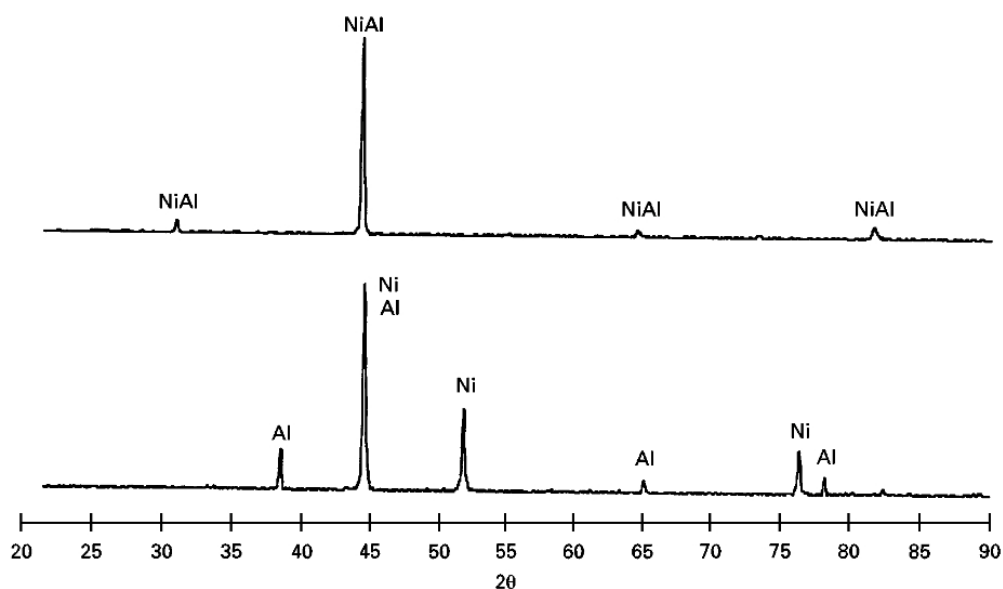


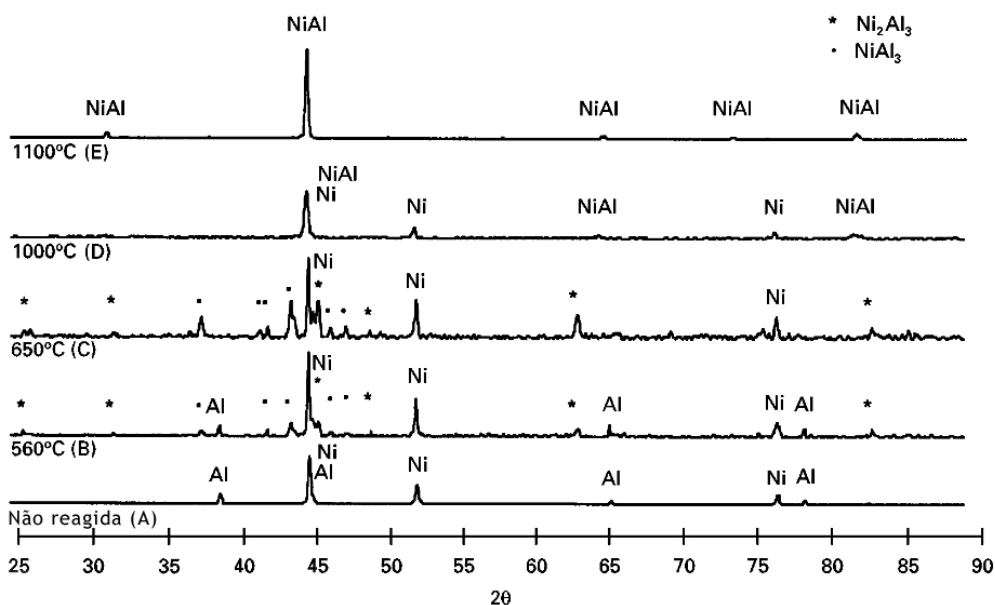
Figura 5 - Calor libertado vs. temperatura para 3 (a) e 20°C/min. (b). Variação de  $T_{ig}$  com a taxa de aquecimento (c) e com a densidade em verde relativa dos compactos (d) [13].

Cinco anos mais tarde, em 2003, Dong *et al.* [14] prepararam compactos em verde a partir de pós de níquel (99,9%; 44 $\mu$ m) e alumínio nanométrico (99,9%; 40nm), na proporção molar 1:1. O aquecimento empregue foi de 150°C/min. em todas as situações e foram estudadas duas relações: 1) a variação da  $T_{ig}$  e da densificação final do produto para diferentes percentagens de densificação em verde (60, 68, 76, 84 e 90%) utilizando uma pressão de 2,5MPa durante o aquecimento em todos os casos; 2) a variação da  $T_{ig}$  (partindo de uma densidade em verde de 70%) e da densidade final do compacto para diferentes pressões aplicadas (entre 5 e 50MPa) durante o aquecimento.

Os resultados por eles obtidos, estão representados na figura 9 e concordam com uma diminuição da  $T_{ig}$  face a um aumento quer da densificação em verde (também afirmada por Plazanet e Nardou [13]) quer da pressão aplicada durante o ensaio.



(a)



(b)

Figura 6 - Resultados de XRD sobre os pós aquecidos a 20°C/min., indicando a presença de Ni + Al antes da reacção (curva inferior) e NiAl depois da reacção (curva superior) (a). Os pós aquecidos a 3°C/min. apresentaram uma evolução de fases progressiva a 560, 650, 1000 e 1100°C (b) [13].

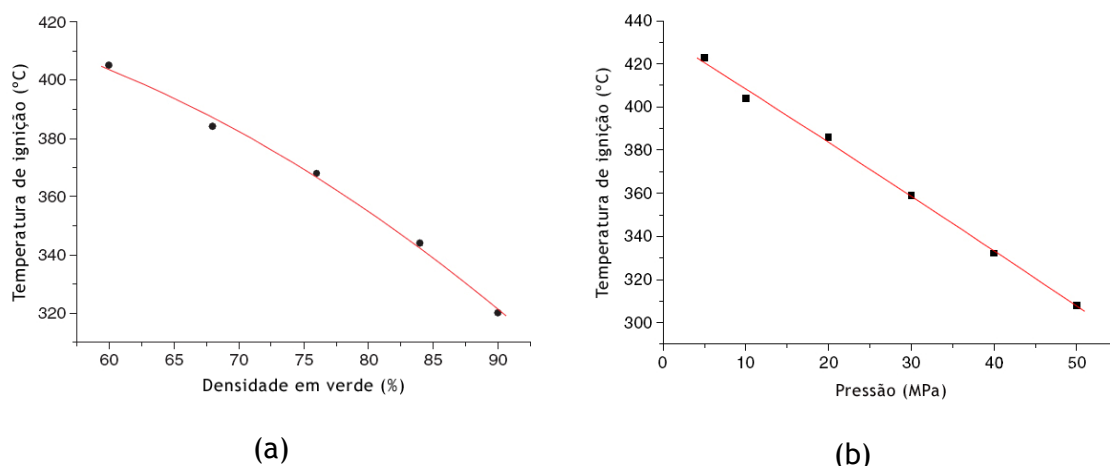


Figura 7 - Variação da  $T_{ig}$  em função da densidade em verde do compacto (a) e da pressão aplicada durante o aquecimento (b) [14].

Ainda mais tarde, em 2007, Zhu e Abbaschian [15] realizaram um estudo semelhante utilizando compactos em verde de uma mistura de pós de níquel (com granulometrias compreendidas entre 3,0-4,5 $\mu$ m) e alumínio (2,0-3,0 $\mu$ m) na mesma proporção molar, 1:1. Esses compactos também foram sujeitos a DTA, em argon à pressão atmosférica, com aquecimentos de 5, 10, 20 e 50°C/min. Adicionalmente foram feitos ensaios a 10 e 50°C/min. com aplicação de 50MPa de pressão.

Entre 5 e 20°C/min., Zhu e Abbaschian detectaram não só picos exotérmicos, mas também endotérmicos, cujas temperaturas de ocorrência estão indicadas na tabela 2.

Tabela 2 - Temperaturas às quais foram detectados picos de calor durante os ensaios de DTA de misturas de pós de Ni e Al, para diferentes taxas de aquecimento [15].

Taxa de Aquecimento	5°C/min.		10°C/min.		20°C/min.		50°C/min.	
Reacção	Exo.	Endo.	Exo.	Endo.	Exo.	Endo.	Exo.	Endo.
Temperaturas (°C)	557	642	572	640	587	639	657	-
	642	863	649	873	653	870	-	-
	892	-	908	-	937	-	-	-

A observação de múltiplos picos demonstra que a reacção foi controlada por difusão no estado sólido, não tendo havido em nenhum pico uma libertação de calor suficientemente elevada para originar uma explosão térmica. Estes autores estudaram as transformações dos pós através de observações em microscopia electrónica de varrimento (SEM, do inglês *Scanning Electron Microscopy*); as observações foram realizadas após aquecimentos a 10°C/min. até várias



temperaturas. As imagens de electrões rectrodifundidos mostram que o aquecimento até 400°C não altera as fases presentes; só Al e Ni são observados (figura 8a). A 450°C começam a ser observadas camadas de  $\text{NiAl}_3$  a rodear as partículas de Ni; são também identificadas partículas de Al (figura 8b). A 500°C são observadas três fases Ni,  $\text{NiAl}_3$  e  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  (figura 8c). A 600°C, já após o primeiro pico de reacção, identificam-se partículas de Ni rodeadas por camadas de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  além de partículas de  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  e  $\text{NiAl}$  (figura 8d). Com o aumento da temperatura, até 850°C, o Ni vai diminuindo mas as fases observadas são as mesmas (figura 8e, f e g).

Uma outra investigação (a decorrer no âmbito da tese de doutoramento da Eng.<sup>a</sup> Sónia Simões, da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto), dirigida para o estudo da ligação, utilizou multicamadas alternadas de níquel e alumínio depositadas sobre substratos de  $\gamma\text{-TiAl}$ , com diferentes períodos (camada de níquel + camada de alumínio), por pulverização catódica. As ligações seguiram-se num forno de vácuo, aquecidas a 10°C/min. até 800°C (com pressões aplicadas de 5, 10 e 50MPa) e a 900°C (5MPa) com tempos de estágio de 30 e 60min. para cada uma das condições. Para o caso das multicamadas com período de 14nm, as imagens de SEM e as análises EDS das secções transversais das ligações apresentam-se na figura 9 [16]. É possível observar uma interface contínua, sem porosidade, constituída por uma zona central de  $\text{NiAl}$  e uma camada de  $\text{NiAl}_2\text{Ti}$  que a separa do substrato de  $\gamma\text{-TiAl}$ ; esta camada resulta da difusão entre as multicamadas e o substrato.

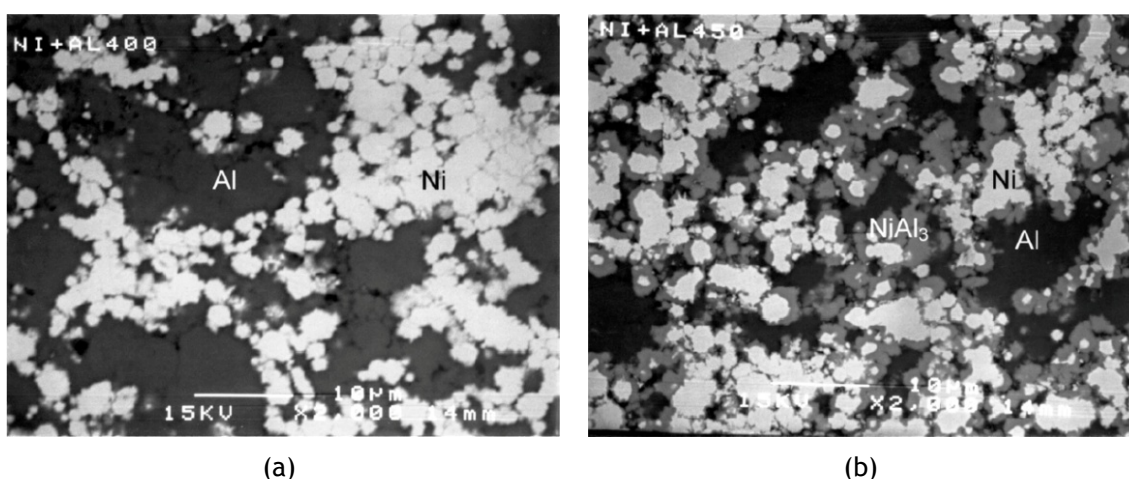


Figura 8 - Imagens de electrões retrodifundidos de SEM dos compactos de Ni-Al, após aquecimento a 400°C (a), 450°C (b), 500°C (c), 600°C (d), 680°C (e), 750°C (f) e a 850°C (g), com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. [15].



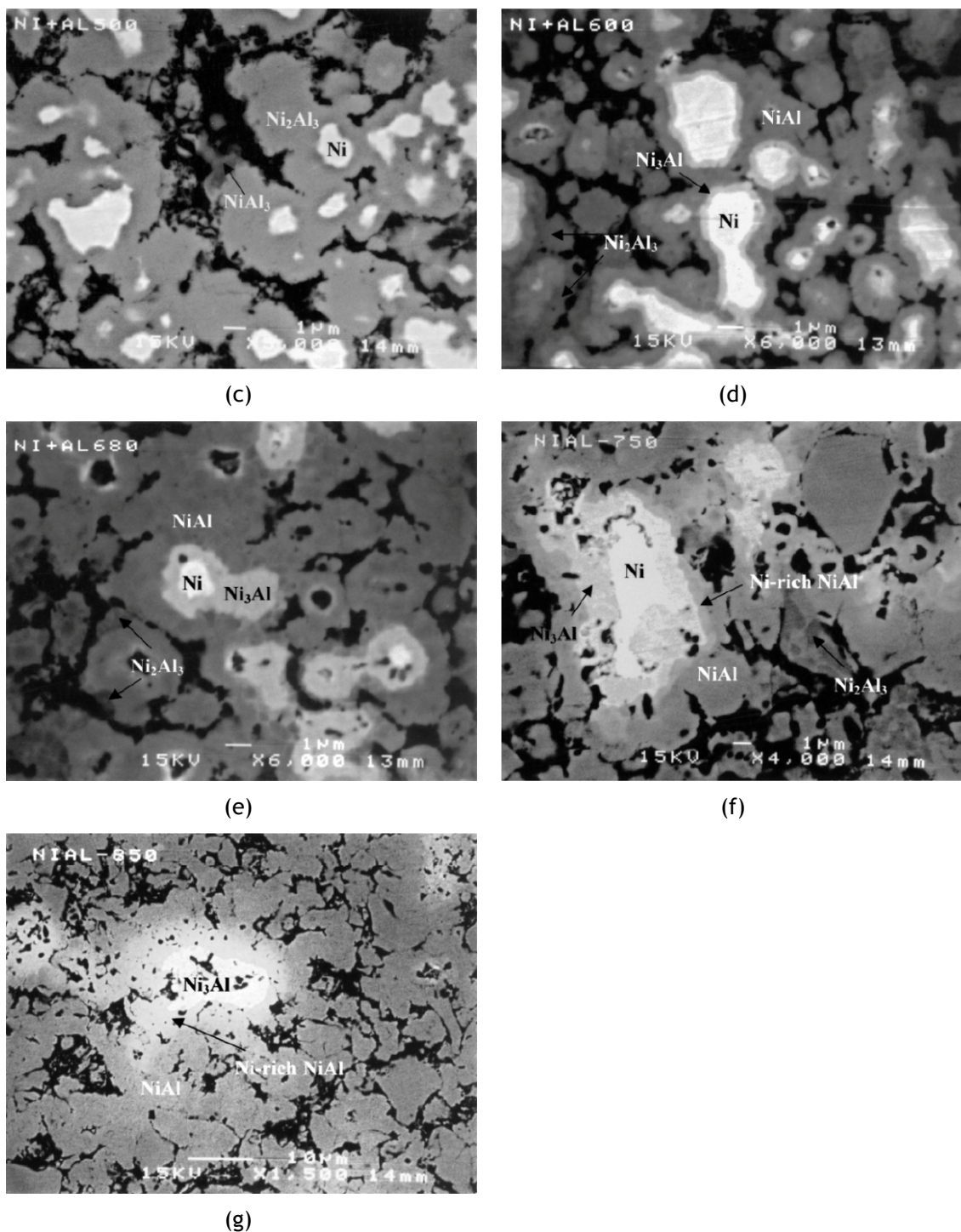


Figura 9 (continuação) - Imagens de electrões retrodifundidos de SEM dos compactos de Ni-Al, após aquecimento a 400°C (a), 450°C (b), 500°C (c), 600°C (d), 680°C (e), 750°C (f) e a 850°C (g), com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. [15].

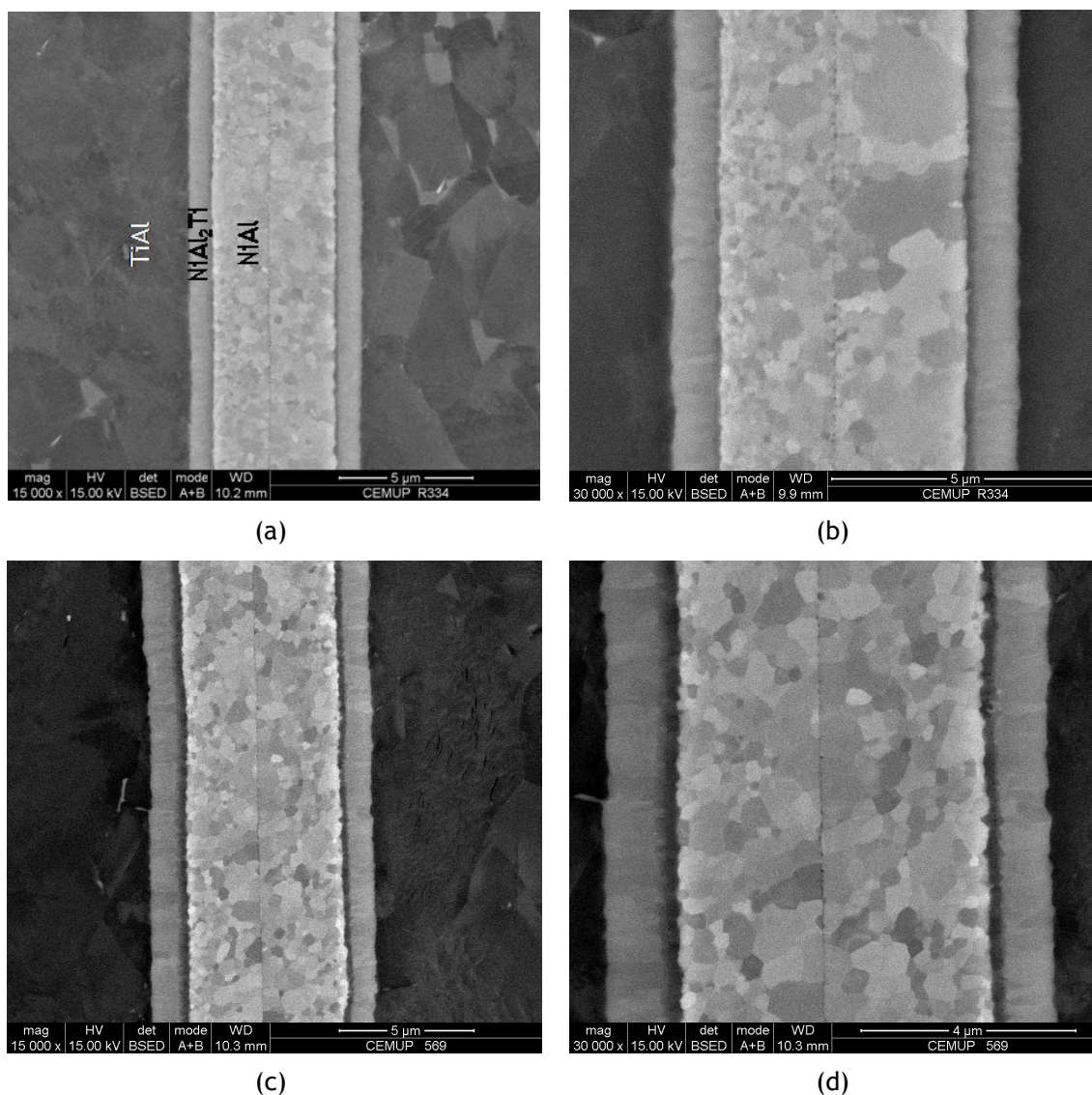


Figura 10 - Imagens de electrões retrodifundidos de SEM da zona da ligação com estágio de 60min. a 800°C (a) e respectiva maior ampliação (b); a 900°C (c) e respectiva maior ampliação (d) [16].

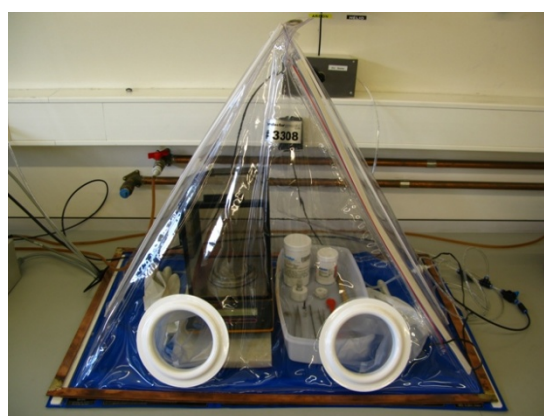
Neste presente estudo procurou-se avançar para situações não experimentadas pelos estudos mencionados neste capítulo. No entanto, alguns ensaios realizados sob condições semelhantes permitiram comparar os resultados e perceber melhor a formação do NiAl a partir de pós compactos. O próximo capítulo apresenta detalhadamente o procedimento experimental seguido neste estudo, bem como os materiais, as técnicas e os equipamentos utilizados.

#### 4. Materiais e Procedimento experimental

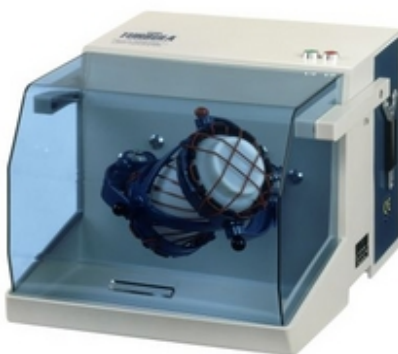
Os reagentes metálicos utilizados foram pós de alumínio e níquel, fornecidos pela GoodFellow, com grau de pureza de 99,5% e tamanho médio de partícula de 50 e 45µm, respectivamente (ver figura 10a). A preparação de uma mistura equimolar foi a primeira etapa do processo. Os pós foram manipulados dentro de uma caixa de luvas sob atmosfera inerte de argon (ver figura 10b). Os reagentes foram homogeneizados num misturador mecânico durante 1 hora (ver figura 10c). Os compactos utilizados foram preparados com pressões diferentes, 159, 318 e 637MPa numa prensa uniaxial.



(a)



(b)



(c)

Figura 11 - Pós de níquel (esquerda) e alumínio (direita) fornecidos pela GoodFellow, utilizados na preparação da mistura (a), caixa de luvas com sistema de fecho hermético e injeção de argon onde foi feita toda a manipulação dos pós (b) e TURBULA®, equipamento misturador utilizado na preparação da mistura equimolar (tempo de mistura: 1 hora) (c).

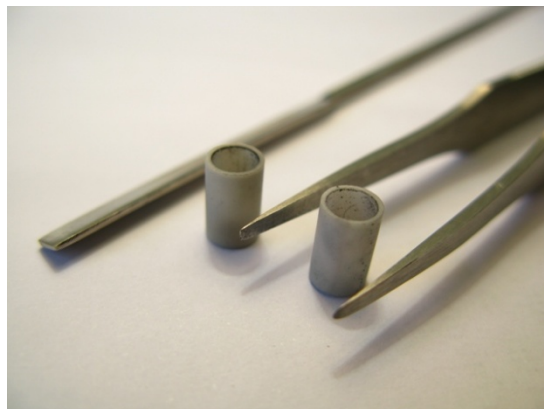
Foram efectuados ensaios de calorimetria diferencial de varrimento (DSC, do inglês *Differential Scanning Calorimetry*) num equipamento de calorimetria (ver figura 11a), conduzidos sob atmosfera de argon para evitar a oxidação em amostras de pó compactado (a 3, 5, 10 e 30°C/min.) até 750°C e não compactado (a 3, 5, 10, 20 e 30°C/min.), até 1000°C, introduzidas em cadinhos de alumina (ver figura 11b). Cada



um dos ensaios consistiu num aquecimento seguido imediatamente de um arrefecimento a 30°C/min.



(a)



(b)

Figura 12 - TG-DTA/DSC SETARAM, equipamento de DSC utilizado para a realização dos ensaios calorimétricos, conectado a um computador para aquisição e tratamento de dados (a) e cadinhos de alumina e ferramentas utilizadas na manipulação dos pós (b).

Após as experiências DSC, os pós não compactados aquecidos a 5°C/min. foram analisados em XRD (Cu K $\alpha$ , 1,541874Å). Os resultados destes ensaios, as curvas intensidade vs distância interplanar, foram analisados com um software especializado para identificação dos picos experimentais de difracção de cada ensaio. As distâncias interplanares de cada pico de difracção foram comparadas com as dos picos característicos de cada fase do sistema Ni-Al, na expectativa de identificar os compostos presentes nos pós; não foi possível empreender uma análise quantitativa. Os picos característicos de cada uma das fases do sistema Ni-Al constantes das fichas da base de dados do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), identificados pelo valor da distância interplanar e intensidade relativa de cada pico, são apresentados nos Anexos.

Os compactos e os pós não compactados receberam paralelamente uma preparação metalográfica, alguns montados a quente (em polimetilmetacrilato) e outros a frio (em resina epoxi), polidos em lixas de 400 a 1000 mesh e acabados em panos com suspensão de diamante de 6 e 1µm e sílica coloidal, para observação em SEM com sistema de análise EDS.

Os testes de ligação por difusão de  $\gamma$ -TiAl foram efectuados num forno com vácuo, encastrado num equipamento de ensaios de tracção/compressão como se mostra na figura 12a, aquecido até uma temperatura à qual foi feito um estágio. Um esquema ilustrativo da montagem do teste da ligação mostra-se na figura 12b; um compacto em verde, circular, é colocado entre dois substratos (também em forma de disco,

com diâmetros de 18,8mm e alturas de 5,0mm) de  $\gamma$ -TiAl. O conjunto é colocado entre dois punções na máquina de ensaios de tracção (que exerce uma pressão uniaxial sobre a ligação) no interior de uma câmara de vácuo para evitar contaminação/oxidação, toda a montagem é aquecida por um sistema de lâmpadas que concentram a luz e o calor por elas produzido na ligação. Nas tabelas 3 e 4 apresentam-se a composição química dos substratos e os parâmetros utilizados em cada ligação, respectivamente. A pressão aplicada durante cada ensaio não consta na tabela 4 porque variou ao longo do processo devido à dilatação e contracção das amostras durante o aquecimento e arrefecimento; os gráficos da figura 13 referem-se a essa evolução da pressão<sup>5</sup> durante o ciclo térmico.

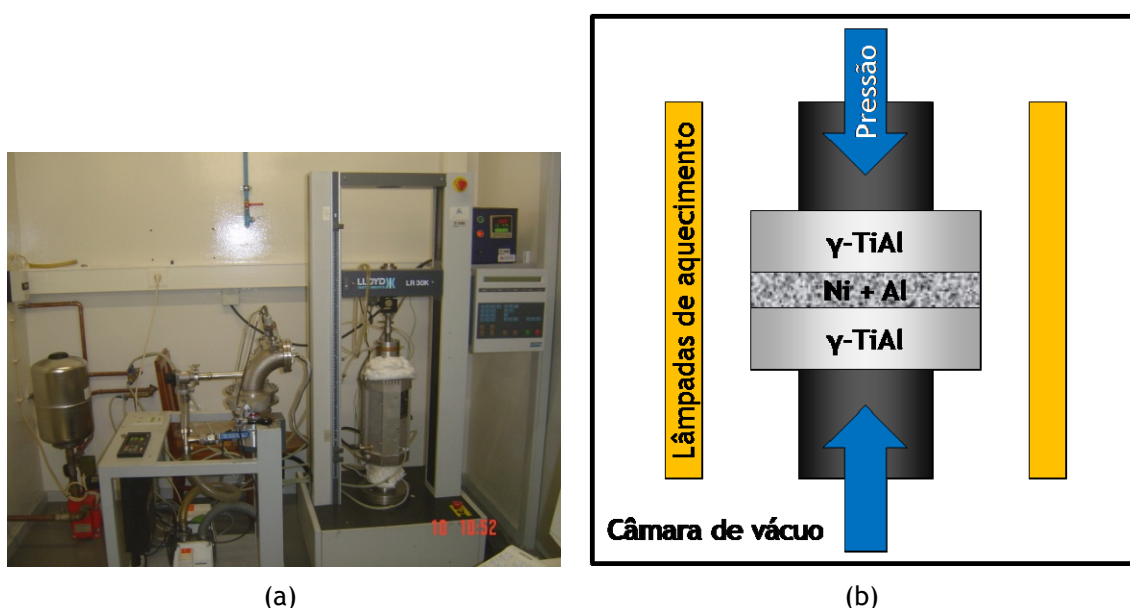


Figura 13 - Sistemas de vácuo, aquecimento e pressão utilizados (a) e esquema de montagem do ensaio de ligação (b).

Tabela 3 - Composição química da liga  $\gamma$ -TiAl.

Elemento	%at.
Ti	48
Al	48
Cr	2
Nb	2

<sup>5</sup> Verificou-se, aquando do primeiro teste, que entre intervalos de medição houve várias quedas de pressão que, consequentemente, não estão indicadas no gráfico da figura 13a. Isto deveu-se provavelmente a uma desintegração parcial e progressiva do compacto, que continha inicialmente já algumas fissuras e irregularidades morfológicas.

Tabela 4 - Dimensões dos compactos e parâmetros dos ensaios realizados.

Teste	1	2
Compacto		
Diâmetro (mm)	14	30
Altura (mm)	2,0	2,4
Pressão de compactação (MPa)	318	139
Parâmetros dos ensaios		
Aquecimento (°C/min.)	10	10
Arrefecimento (°C/min.)	10	10
Temperatura máxima (°C)	700	750
Tempo de estágio (min.)	10	10
Vácuo (mBar) - melhor que	$6,2 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-4}$

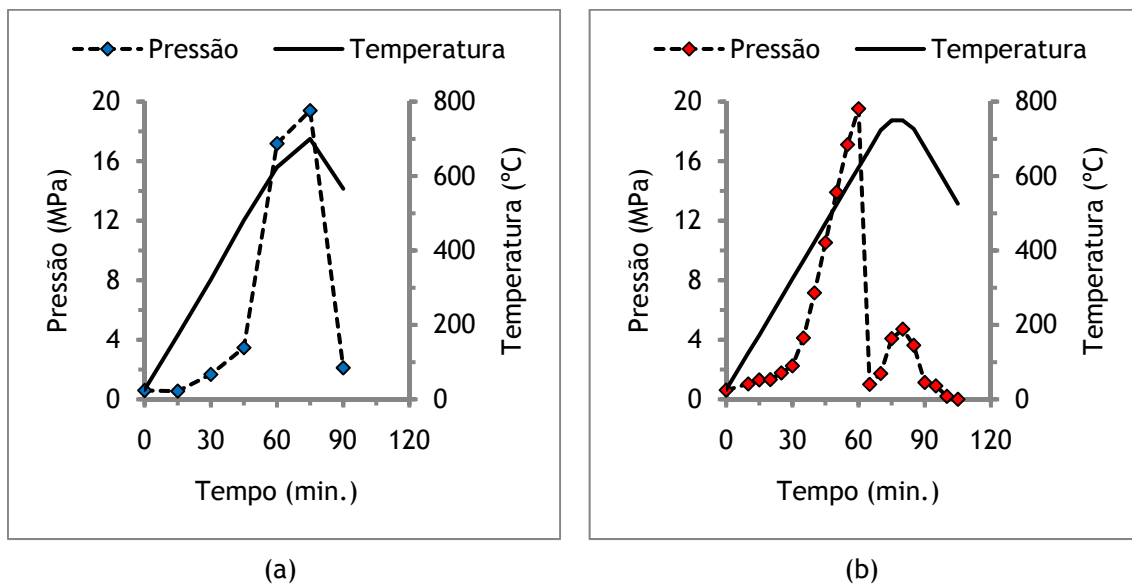


Figura 14 - Variação da pressão durante o ciclo térmico do primeiro teste (a) e do segundo (b).

## 5. Resultados - análise e discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais, ao mesmo tempo que são analisados e comentados, efectuando-se sempre que possível e oportuno um cruzamento e relacionamento dos dados de diferentes experiências, possibilitando assim a formulação de algumas conclusões. O primeiro subcapítulo é dedicado à compreensão da formação dos aluminetos de níquel a partir de pós metálicos ficando o segundo voltado para o estudo da ligação por difusão no estado sólido de dois componentes em  $\gamma$ -TiAl utilizando pós metálicos de níquel e alumínio como material de adição.

## 5.1. Formação dos aluminetos de níquel a partir de pós metálicos

### 5.1.1. DSC e análise termodinâmica

Os ensaios de DSC produziram curvas típicas (capacidade calorífica vs temperatura) que permitiram uma abordagem termodinâmica à formação dos aluminetos de níquel. Apresentam-se e analisam-se em primeiro lugar os resultados dos ensaios com pós não compactados, seguindo-se os dos pós compactados.

Na figura 14 estão apresentadas as curvas dos ensaios de pós não compactados; em todas elas observa-se um pico principal, indicativo de uma forte reacção exotérmica e um pico bastante mais pequeno que o precede. O calor libertado em cada pico, determinado pela área que lhe está subjacente, e as respectivas temperaturas de ignição e pico, estão apresentadas na tabela 5 que resume todos estes ensaios; estes resultados são a média de dois ensaios, com um desvio máximo de 2,72% para as temperaturas e 11,19% para os calores.

A temperatura de ignição do pico maior, que assinala o começo da reacção explosiva, aumenta com a taxa de aquecimento, de 622 para 642°C, juntamente com a temperatura de pico, possivelmente devido à histerese térmica, como pode ser graficamente visualizado na figura 15. Quanto aos picos menores, quer  $T_{ig}$  quer  $T_p$  aumentam até à taxa de 10°C/min. e mantêm-se no intervalo de 620-630°C para as taxas de aquecimento superiores, tal como mostrado no gráfico da figura 16. O calor libertado nos picos maiores diminui para um mínimo de cerca de 545J/g a 10°C/min., sobe para aproximadamente 700J/g a 20°C/min. e desce novamente a 30°C/min., não mostrando assim um aumento ou diminuição contínuos (ver figura 17). Comparativamente pouco relevantes no que diz respeito à quantidade de calor libertado, os picos mais pequenos apresentam uma diminuição de cerca de 23J/g para 3J/g entre 3 e 5°C/min., subindo este valor ligeiramente para aquecimentos mais rápidos (ver figura 18).



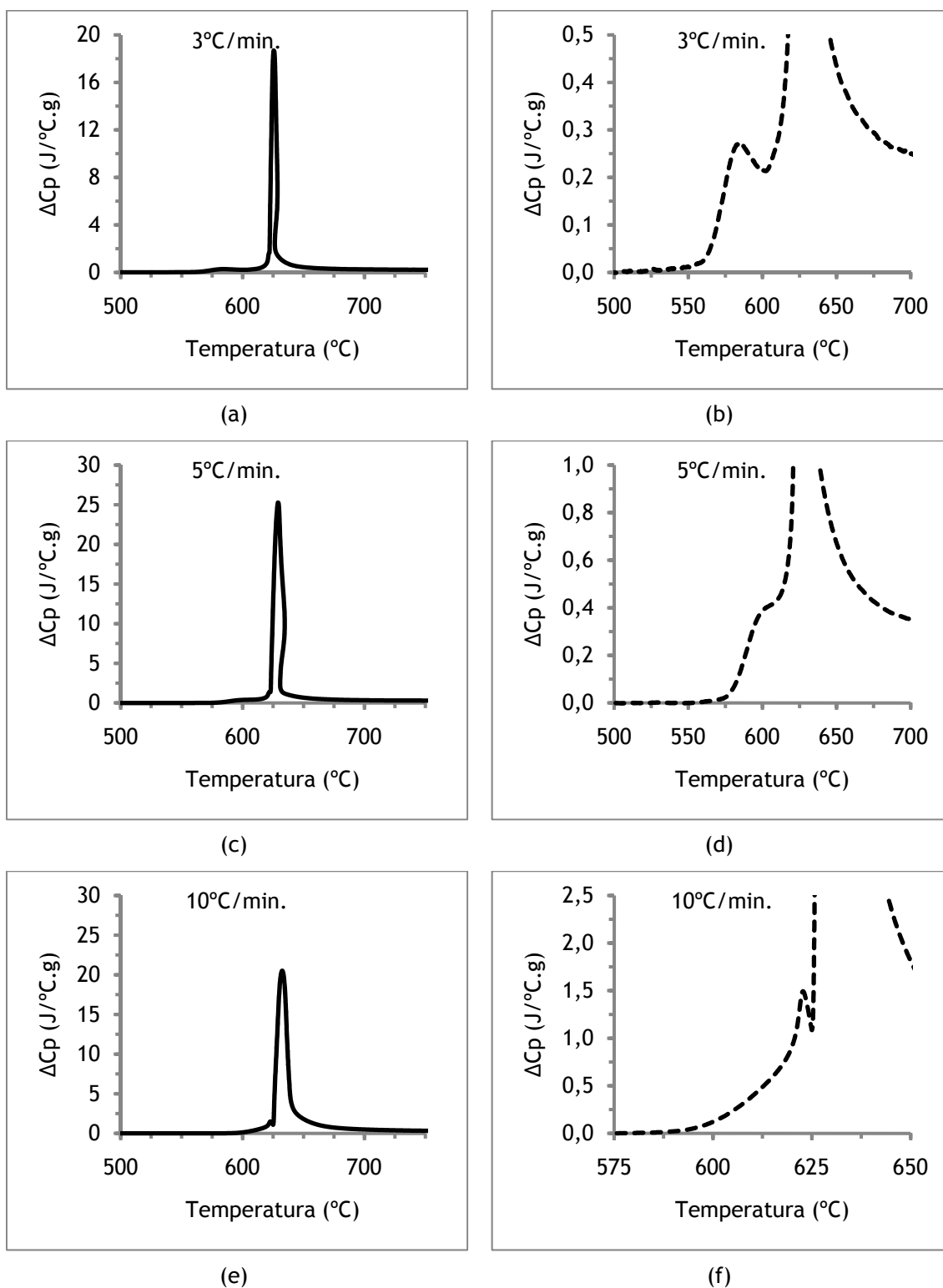


Figura 15 - Curvas de DSC de pós não compactados, aquecidos a 3 (a), 5 (c), 10 (e), 20 (g) e 30 °C/min.(i) e respectivos pormenores da região do pico menor (b), (d), (f), (h) e (j).

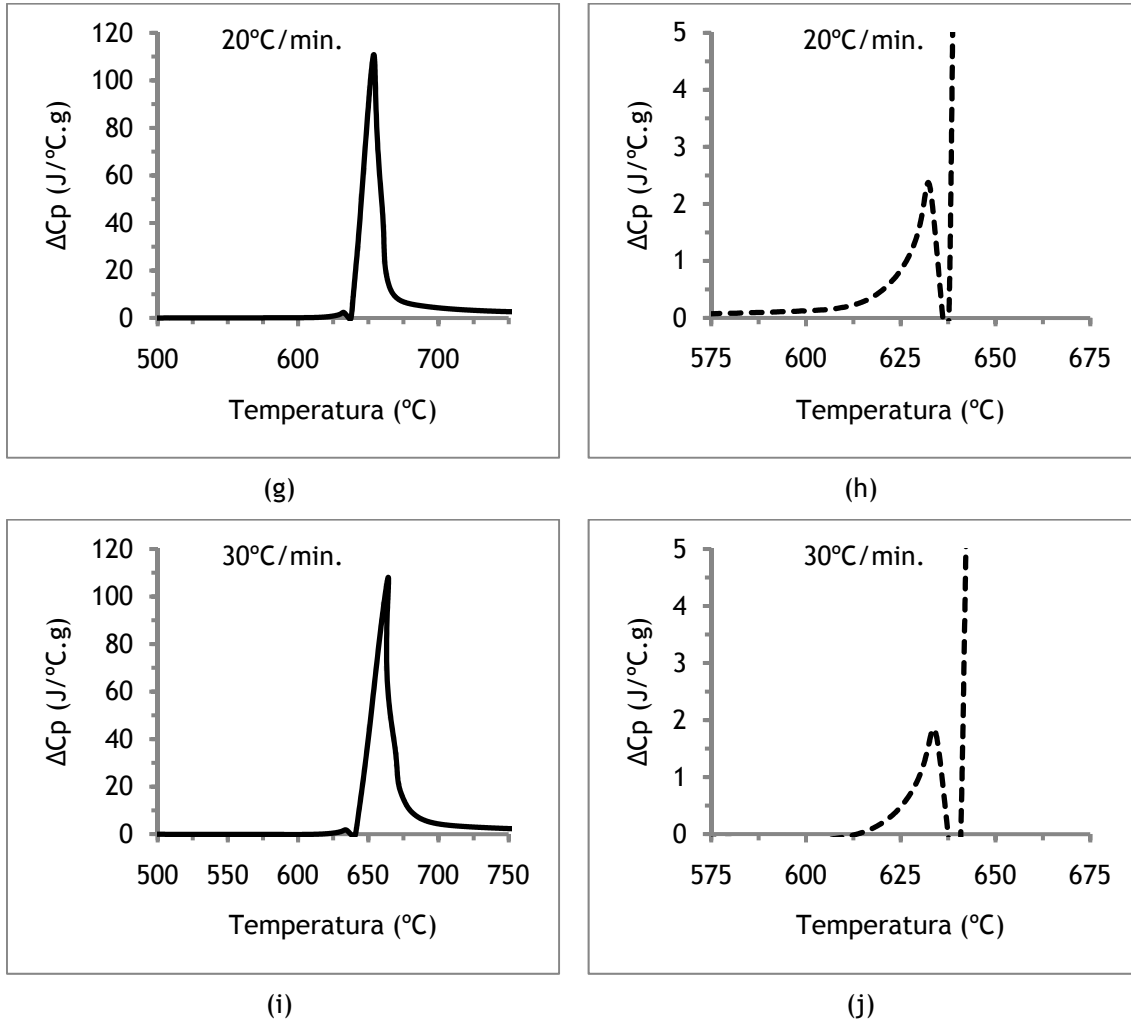


Figura 16 (continuação) - Curvas de DSC de pós não compactados, aquecidos a 3 (a), 5 (c), 10 (e), 20 (g) e 30°C/min.(i) e respectivos pormenores da região do pico menor (b), (d), (f), (h) e (j).

Tabela 5 - Resultados dos ensaios com pós não compactados. Os valores referem-se à média de dois ensaios para cada taxa de aquecimento.

Taxa de aquecimento (°C/min.)	Temperatura de ignição (°C)	Temperatura de pico (°C)	Energia libertada (J/g)	Temperatura de ignição (°C)	Temperatura de pico (°C)	Energia libertada (J/g)	Massa (mg)
	1º pico (menor)			2º pico (maior)			
3	566	581	23,26	622	625	614	121,7
5	608	616	3,36	628	633	591	94,3
10	627	629	2,79	632	641	545	98,1
20	624	629	7,52	636	652	702	120,5
30	622	631	7,86	642	664	654	134,3

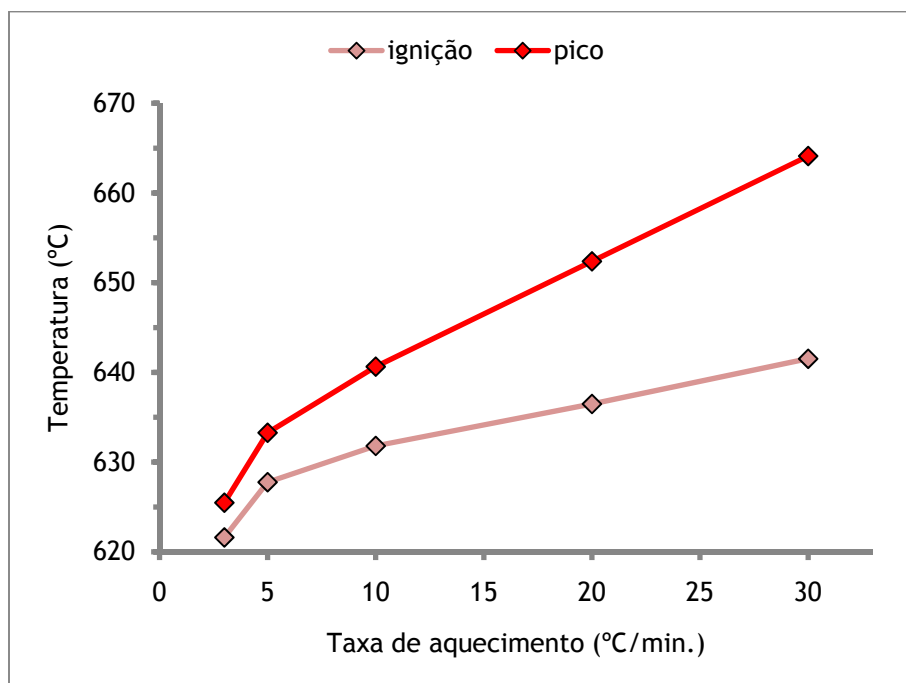


Figura 17 - Variação de  $T_{ig}$  e  $T_p$  do pico maior para taxas de aquecimento superiores de pós não compactados. Cada ponto representa a média de dois ensaios.

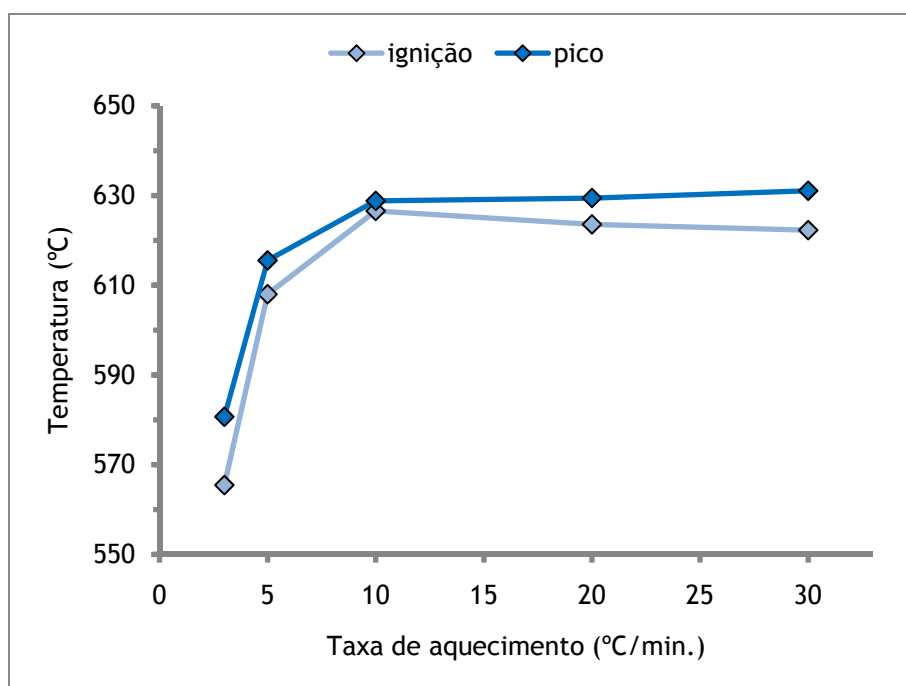


Figura 18 - Variação de  $T_{ig}$  e  $T_p$ , do pico menor da curva de DSC, com a taxa de aquecimento.

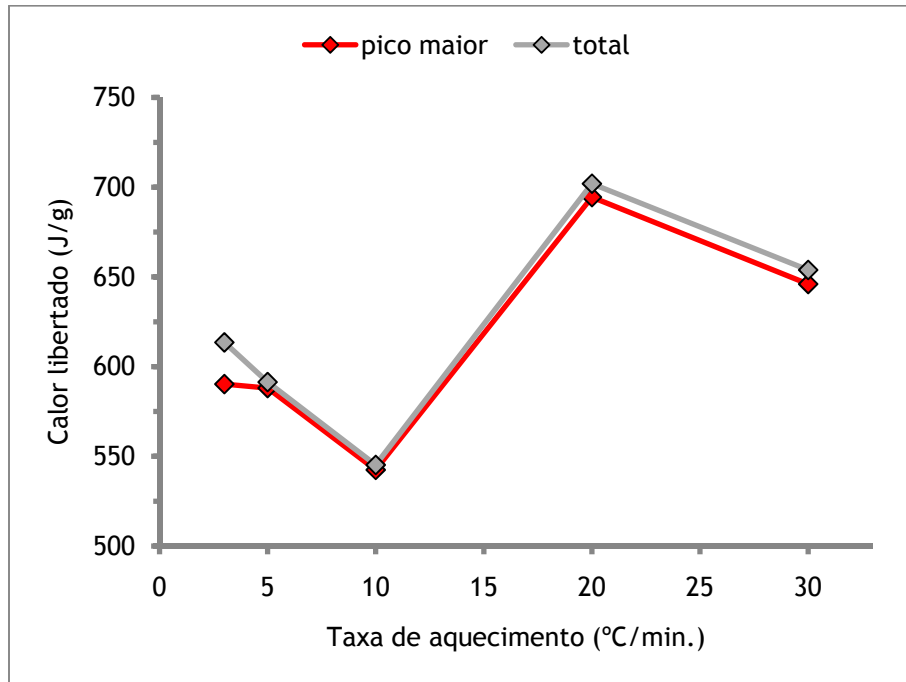


Figura 19 - Calor libertado no pico maior e somatório do calor libertado nos dois picos (calor total) vs. taxa de aquecimento dos ensaios de DSC dos pós não compactados.

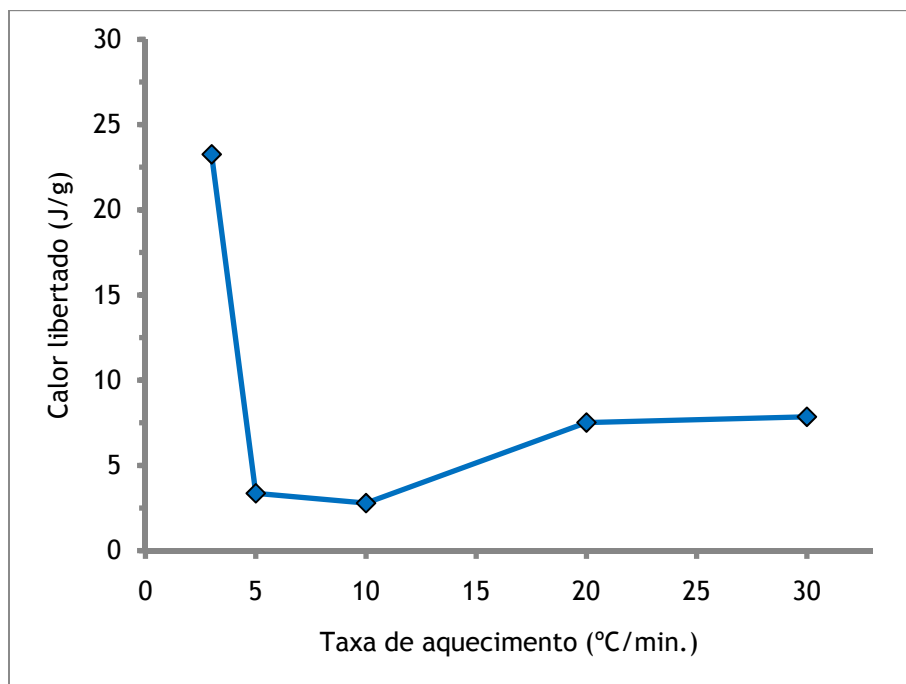


Figura 20 - Calor libertado no pico menor vs. taxa de aquecimento de pós não compactados.

Apesar da quantidade total de calor libertado ser maior a 20°C/min., a intensidade dessa libertação é máxima a 30°C/min., sendo quase o dobro da verificada a 3°C/min. A 10°C/min. observa-se uma pequena diminuição relativamente a 5°C/min., sendo desconhecidas as razões para este facto. Este efeito pode ser observado no gráfico da figura 19 no qual a energia está reportada ao tempo. Isto é relevante

porque, tendo em consideração a aplicação dos pós em ligações por difusão, interessa não apenas produzir muito calor na junta de união mas fazê-lo de uma forma suficientemente intensa para promover um aumento necessário da temperatura.

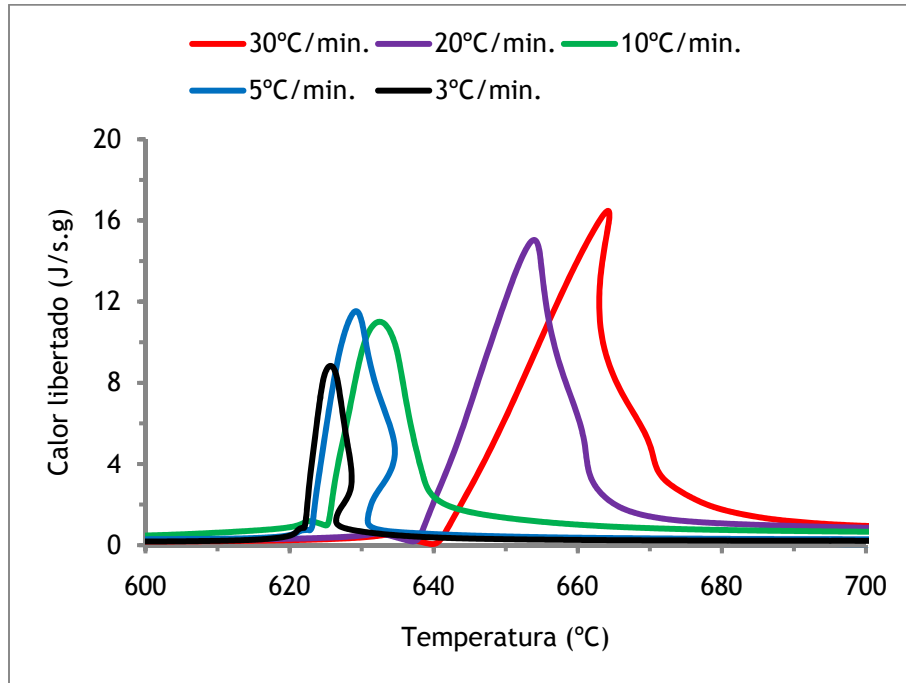


Figura 21 - Intensidade do calor libertado vs. temperatura. É notável o atraso de  $T_{ig}$  e  $T_p$  para temperaturas mais altas e o aumento da intensidade de libertação de calor, atingindo um máximo a 30°C/min., quase o dobro de a 3°C/min.

As curvas DSC dos ensaios em pós compactados podem dividir-se em dois tipos. Na generalidade, para as menores taxas de aquecimento (3 e 5°C/min.) foram detectados dois picos, e apenas um único pico para aquecimentos mais rápidos (10 e 30°C/min.), conforme se pode observar por comparação das curvas da figura 20. Na tabela 6 apresentam-se os valores de  $T_{ig}$ ,  $T_p$  e de calor libertado para cada um dos ensaios.

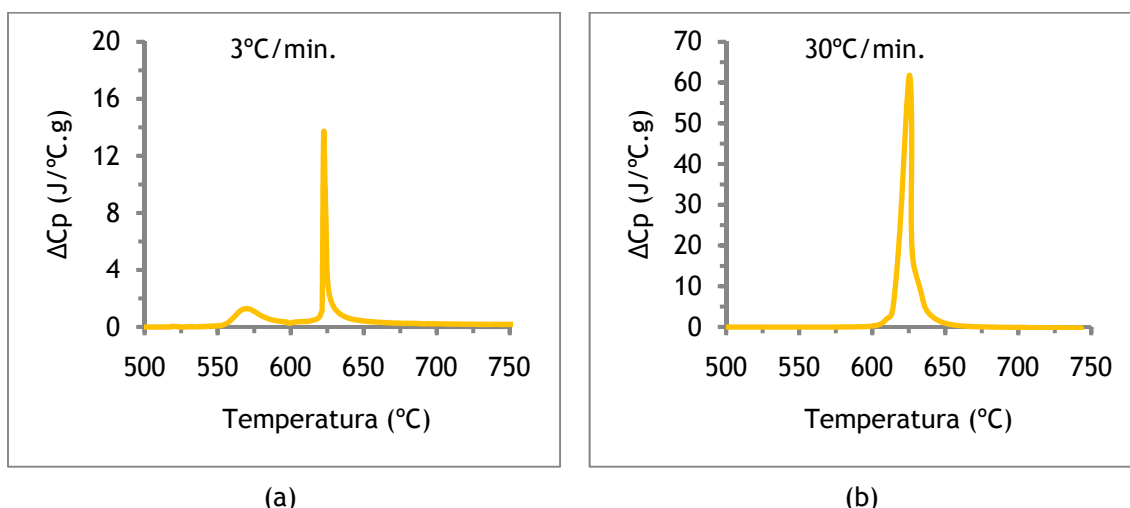


Figura 22 - Curvas de DSC com dois picos exotérmicos encontrados nos ensaios de pós compactados a 159MPa, a 3°C/min.(a) e único pico observado para o aquecimento de 30°C/min.

Tabela 6 - Resultados dos ensaios DSC com pós compactados.

Taxa de aquecimento (°C/min.)	159MPa				318MPa				637MPa			
	$T_{ig}$ (°C)	$T_p$ (°C)	Calor (J/g)	Massa (mg)	$T_{ig}$ (°C)	$T_p$ (°C)	Calor (J/g)	Massa (mg)	$T_{ig}$ (°C)	$T_p$ (°C)	Calor (J/g)	Massa (mg)
3	556	570	166	36,5	561	572	247	88,8	544	557	261	65,2
	621	623	327		621	623	235		621	622	242	
5	573	585	197	106,2	583	597	232	17,0	557	578	289	26,9
	619	622	394		625	627	387		622	624	225	
10	583	-	110	58,4	586	592	587	76,4	584	593	616	96,0
	604	608	544									
30	615	626	595	41,2	606	618	527	52,2	607	636	701	102,5

Verifica-se nos regimes de dois picos que a  $T_{ig}$  e  $T_p$  do primeiro aumentam com a taxa de aquecimento (no trabalho de Dong *et al.* [14], que utilizou alumínio nanométrico, verificou-se precisamente o inverso), ao contrário do que acontece com o segundo pico que se mantém sensivelmente na mesma gama de temperaturas. Parece que

este segundo pico é fixo e que o primeiro se aproxima dele se o aquecimento for mais rápido. Esta ideia é suportada por aquilo que se observa nas curvas DSC quando a taxa de aquecimento aumenta de 3 para 10°C/min. como está demonstrado na figura 21. É interessante reparar que para a taxa de 10°C/min., o regime de dois picos só ocorre nos ensaios dos pós compactados com a pressão mais baixa (159MPa). A  $T_{ig}$  do primeiro pico é muito semelhante para todos os ensaios realizados com pós compactados (entre 583 e 586°C) para a taxa de aquecimento de 10°C/min. (nos compactos de 318 e 637MPa o primeiro é também o único pico). Como se observa, a histerese térmica introduzida pelo aquecimento de 10°C/min. faz com que o início da primeira libertação exotérmica ocorra entre os 583-586°C, independentemente da compactação do pó. A diminuição da  $T_{ig}$ , para os pós compactados a 318 e 637MPa, pode ser o resultado da sobreposição dos dois picos: o calor libertado pela primeira reacção, que aumenta com a pressão de compactação devido a um aumento da área de contacto entre as partículas, poderá funcionar como energia de activação para a explosão térmica a temperaturas mais baixas; como resultado do menor contacto entre partículas nos compactos produzidos a 159MPa, a quantidade de calor libertada no primeiro pico é insuficiente para activar a explosão térmica. Ainda no regime de dois picos (3 e 5°C/min.), para uma mesma taxa de aquecimento, a  $T_{ig}$  e  $T_p$  do segundo pico não é significativamente afectada pela variação da pressão de compactação.

No entanto, no regime de um só pico,  $T_{ig}$  e  $T_p$  aumentam com a taxa de aquecimento, mas não são afectadas pelo aumento da pressão de compactação de 318 para 637MPa, verificando-se uma excepção com 159MPa no qual ambas são mais altas.

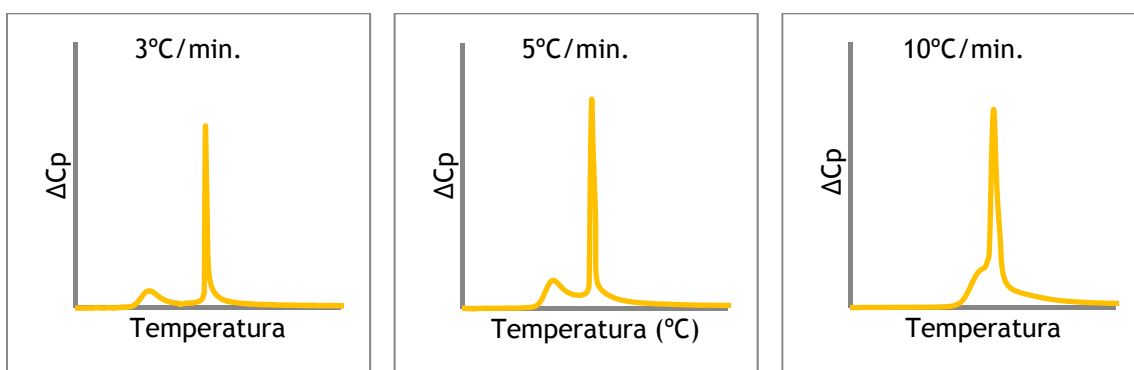


Figura 23 - Deslocação do primeiro pico para a direita com o aumento da taxa de aquecimento.

A variação da quantidade de calor total libertado em função das várias taxas de aquecimento está mostrada graficamente na figura 22. O único caso em que se verifica um contínuo aumento é com 637MPa, crescendo de 500 para 700J/g entre as

velocidades mínima e máxima; as restantes compactações não seguem uma tendência bem definida, mas os respectivos valores situam-se aproximadamente dentro do mesmo intervalo.

Tal como para os pós não compactados, é importante conhecer não apenas a quantidade efectiva de calor libertado mas também a intensidade da libertação. Os gráficos da figura 23 estabelecem uma comparação entre um regime de um e dois picos (3 e 30°C/min.) onde é notável a franca diferença observada entre eles. Se no caso dos pós não compactados essa diferença era quase o dobro, com os compactos chega perto de ser nove vezes superior. A forma irregular do pico mais intenso da figura 23b deve-se a uma variação da temperatura em relação ao ciclo térmico programado, como se pode ver na figura 24. Esta variação é resultado da intensidade de libertação de calor; o equipamento não consegue compensar o aumento de temperatura provocado pela libertação do calor latente da reacção, que ocorre em poucos segundos, e a temperatura sobe acima do programado. De certa forma, este aumento para valores acima do programado prova a ocorrência da reacção em modo de explosão térmica.

A quantidade máxima de calor libertado pelos pós não compactados e compactados é aproximadamente o mesmo ( $\approx 700\text{J/g}$ ) como se pode observar no gráfico da figura 22, mas quando comparadas, as intensidades máximas de libertação são bem distintas; cerca de  $16\text{J/s.g}$  a  $30^\circ\text{C/min.}$  nos não compactados e perto de  $37\text{J/s.g}$  à mesma taxa de aquecimento para os compactados a  $637\text{MPa}$ .



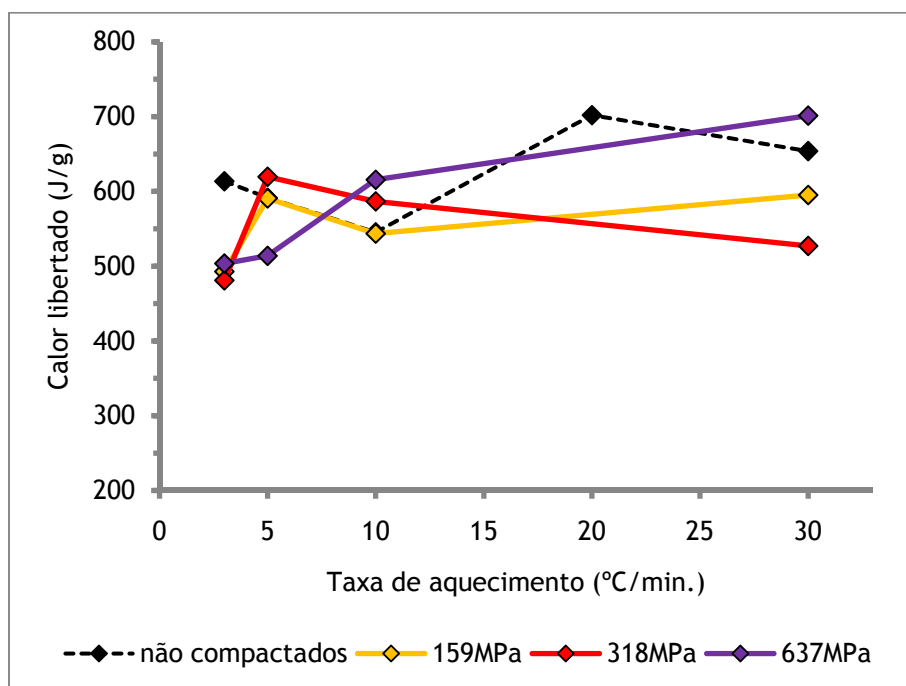


Figura 24 - Calor libertado vs. taxa de aquecimento para diferentes pressões de compactação; comparação entre compactados e não compactados.

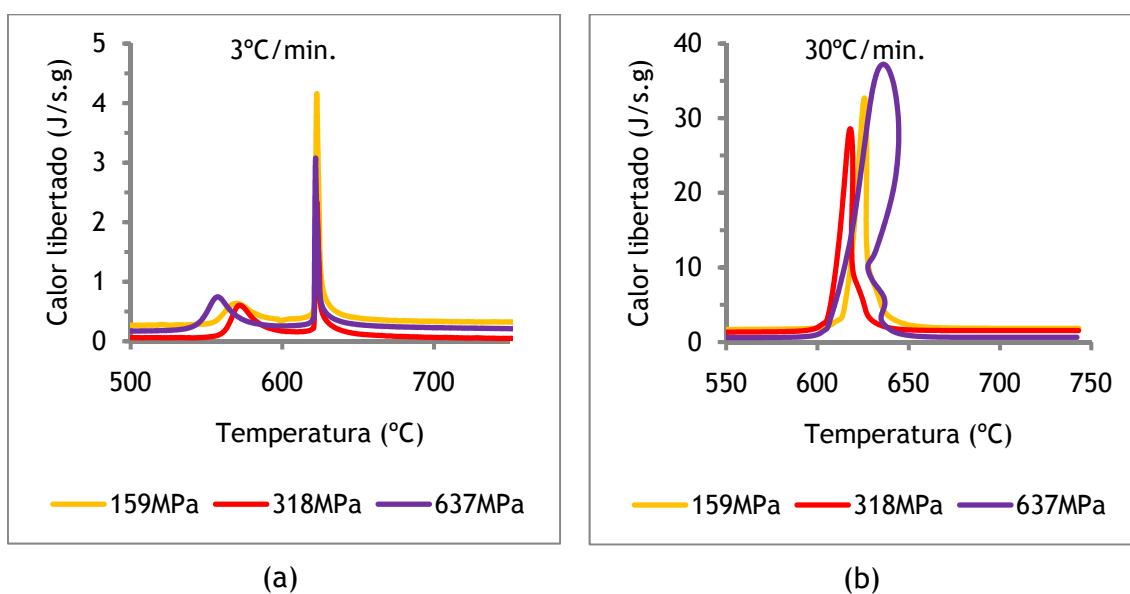


Figura 25 - Intensidade de calor libertado vs. temperatura para diferentes pressões de compactação, a 3°C/min.(a) e 30°C/min.(b).

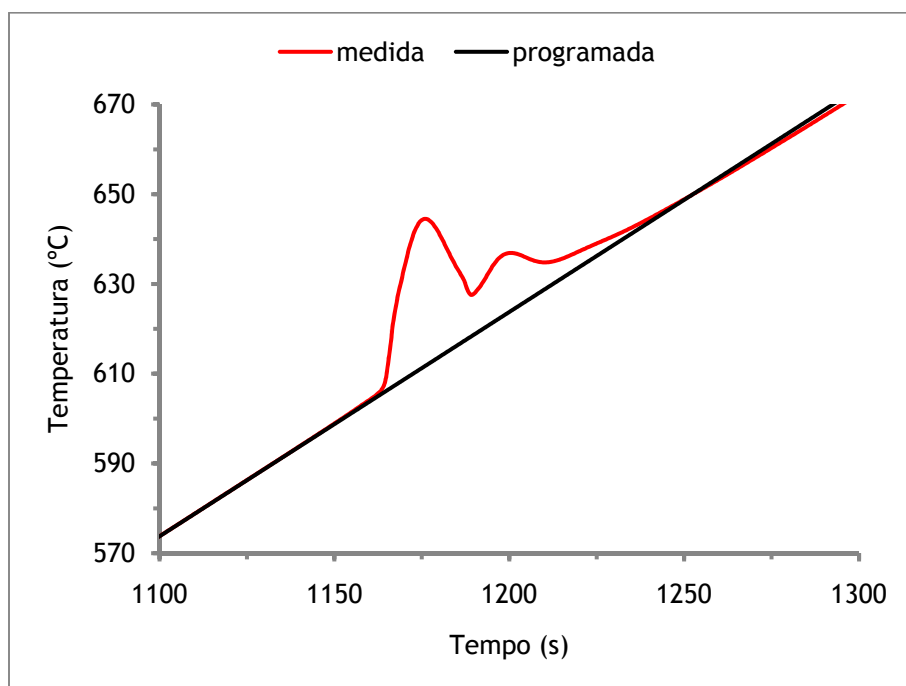


Figura 26 - Variação da temperatura medida em relação à programada aquando da explosão térmica, relativa ao ensaio de 30°C/min.

Porque se verifica uma libertação mais intensa de calor nos pós compactos e porque é essa intensidade maior a taxas de aquecimento maiores, em todos os casos? Os resultados de XRD, as imagens obtidas por SEM e as análises EDS, apresentadas de seguida, permitem formular respostas para estas questões.

### 5.1.3. XRD

Após as experiências DSC, os pós não compactados aquecidos a 5°C/min. até às temperaturas de 600°C, inferior à temperatura de início da reacção exotérmica, 750°C, temperatura de fim da reacção exotérmica, e 1000°C foram analisados em XRD. Os resultados dos ensaios de XRD, apresentados de seguida, foram normalizados para que a intensidade máxima em cada curva corresponda ao valor 100.

Antes de qualquer pico exotérmico em DSC, a 600°C, os únicos compostos identificados foram o níquel e o alumínio metálicos. Conforme se pode observar no difractograma da figura 25, estão presentes todos os picos do níquel e do alumínio; o pico com intensidade máxima corresponde à sobreposição parcial dos picos da família de planos [200]Al e [111]Ni. De notar que no intervalo entre 2,00 e 2,08Å existem picos de todas as fases do sistema Ni-Al, todos eles picos muito intensos, pelo que essas reflexões não são muito úteis para a identificação das fases presentes nas diferentes amostras.

No difractograma da figura 26 pode observar-se o que acontece a 750°C, após a SHS, onde todos os picos do alumínio desaparecem; é notável a diminuição para cerca de metade do segundo pico mais intenso do níquel a 1,76Å; surgem novos picos, correspondendo à presença de novas fases tais como Ni<sub>3</sub>Al, NiAl e Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> (esta última explica a maioria dos picos) com intensidades máximas a 2,06; 2,04 e 2,00Å, respectivamente. Parece que durante a SHS todo o alumínio foi consumido (ou dissolvido) para formar as novas fases identificadas, restando ainda alguma porção de níquel.

Para temperaturas ainda mais altas, a 1000°C, observa-se uma diminuição ainda mais acentuada dos picos do níquel; os picos dos intermetálicos Ni<sub>3</sub>Al e Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> decrescem (a 2,06 e 1,78Å para o primeiro e 1,16; 1,42; 1,74 e 1,86Å para o segundo); os picos do NiAl tornam-se mais intensos, nomeadamente a 1,17; 1,44 e 2,02Å (ver figura 27). Isto parece indicar que a fase equimolar cresceu consumindo Ni, Ni<sub>3</sub>Al e Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>. Veja-se o pormenor da sobreposição das curvas de 750 e 1000°C que representam a evolução dos picos entre estas temperaturas, na figura 28.

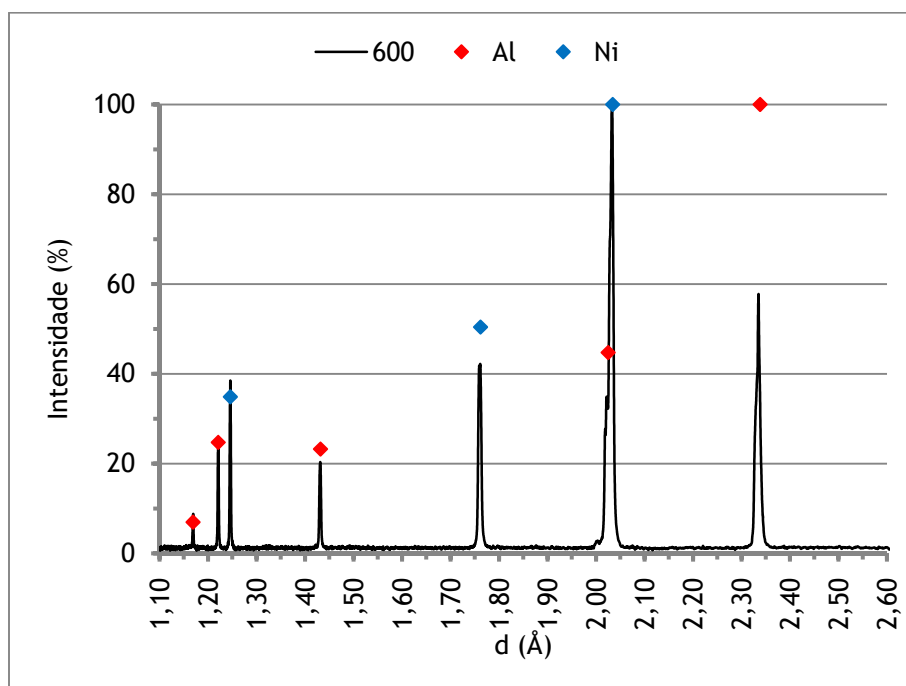


Figura 27 - Difractograma obtido por XRD em pós não compactados aquecidos até 600°C a 5°C/min.

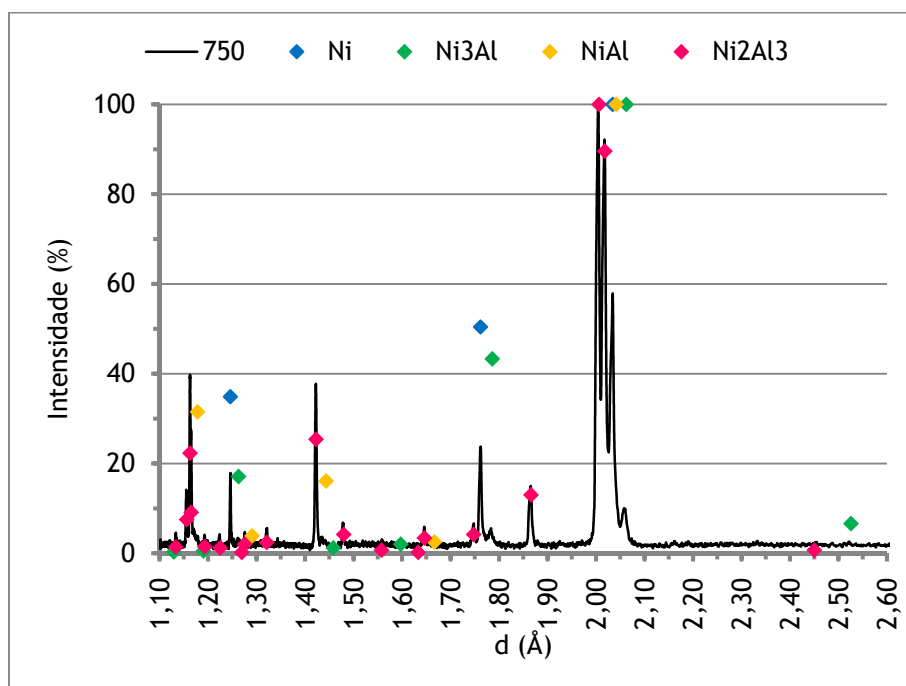


Figura 28 - Difractograma obtido por XRD em pós não compactados aquecidos até 750°C a 5°C/min.

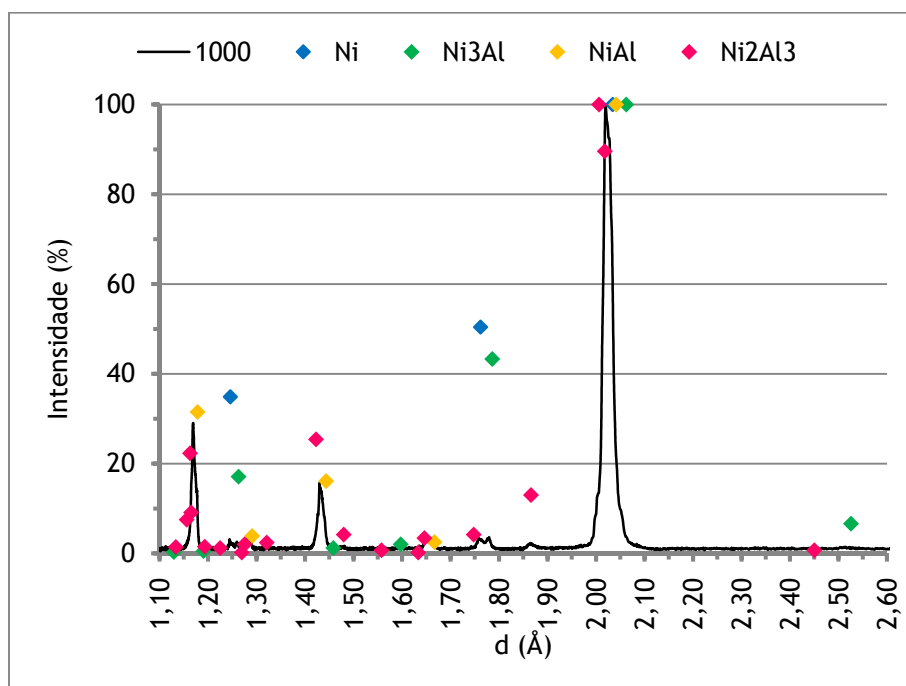


Figura 29 - Difractograma obtido por XRD em pós não compactados aquecidos até 1000°C a 5°C/min.

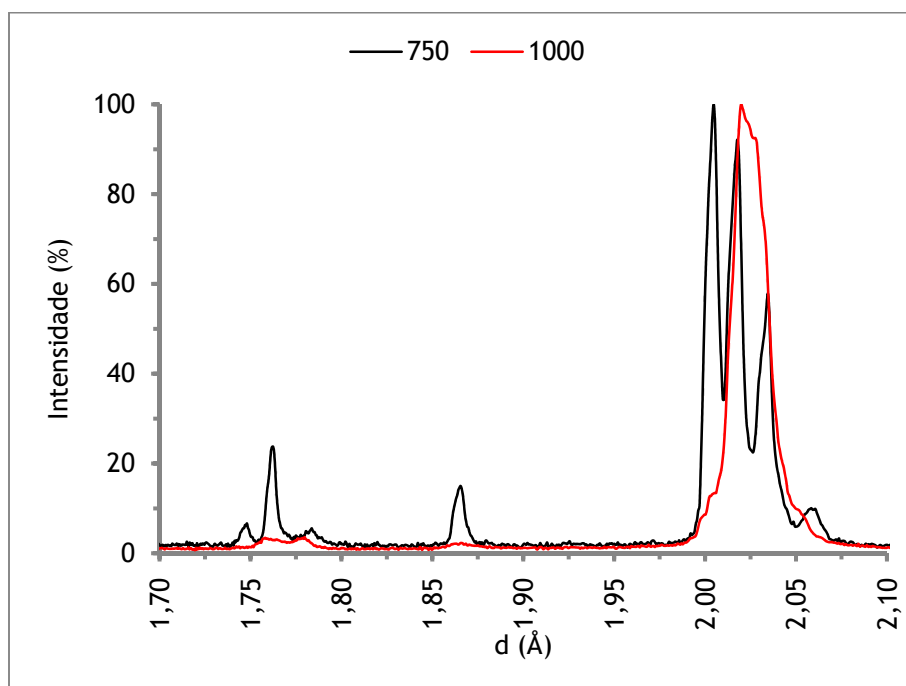


Figura 30 - Sobreposição dos difractogramas de 750 e 1000°C onde se observa nitidamente a evolução dos picos entre estes dois ensaios, no intervalo 1,70 a 2,10Å: diminuição/desaparecimento dos picos do Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> e crescimento do pico do NiAl.

Estes resultados mostram que, apesar do pico exotérmico das curvas DSC ter terminado, a reacção continua a ocorrer até temperaturas mais elevadas; lenta e progressivamente a reacção consome o Ni, o Ni<sub>3</sub>Al e o Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> para formar o NiAl.

As observações em SEM e as análises por EDS serão um importante complemento aos resultados de DSC e XRD. A distribuição das fases, a forma como ocorre a evolução da microestrutura e da morfologia das partículas e dos compactos foi caracterizada por SEM. Esses resultados são apresentados em seguida e discutidos detalhadamente.

### 5.1.2. SEM e EDS

Além de conhecer o que acontece para temperaturas mais elevadas, para estudar a SHS foi necessário observar os pós antes e depois da reacção, tal como foi feito em XRD. Vamos começar com os pós não compactados ficando os resultados relativos aos compactos para depois.

A 600°C, antes da temperatura de ignição, a mistura manteve-se francamente heterogénea para todas as taxas de aquecimento experimentadas (ver figuras 29a e 29b); foram identificadas partículas de níquel e alumínio, devido ao contraste de número atómico das imagens de electrões retrodifundidos; as partículas de níquel são brilhantes e as de alumínio escuras. Estes resultados são semelhantes aos observados por Zhu e Abbaschian [15], mas a 400°C. Porém, nas zonas de contacto entre partículas detectou-se a presença de fases intermetálicas (também vistas por Philpot *et al.* [12]) formadas por difusão, como se pode confirmar nas figuras 29c e 29d. Isto apoia os resultados de XRD para esta temperatura, apesar de não terem sido detectadas as fases observadas em SEM, muito possivelmente devido à sua escassez.

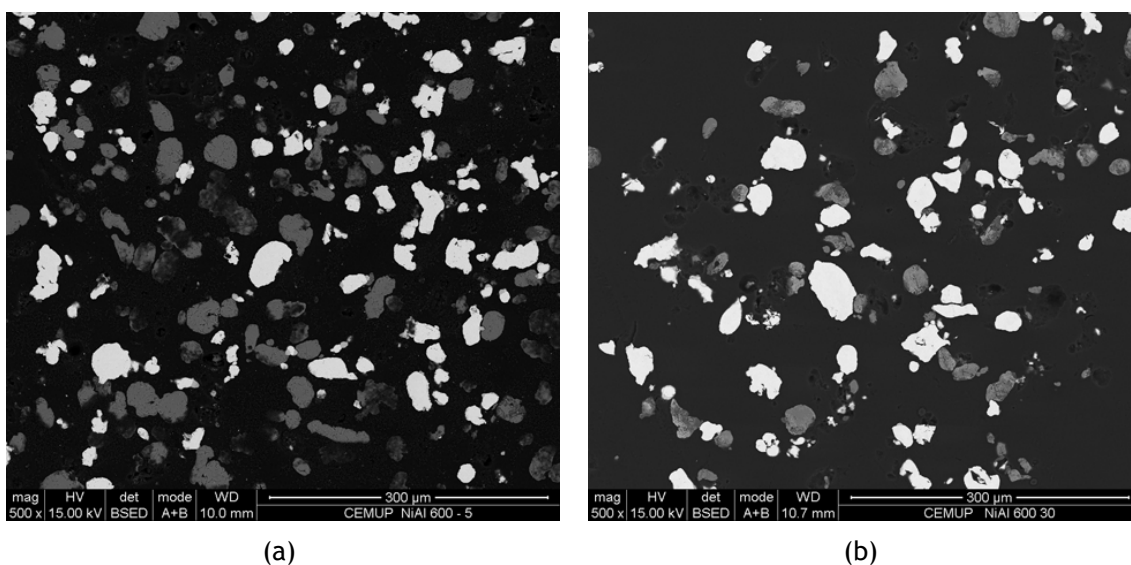


Figura 31 - Imagens de electrões retrodifundidos de SEM de pós não compactados aquecidos até 600°C a 5 (a) e 30°C/min. (b), representativas das restantes taxas de aquecimento. Nas zonas de contacto entre partículas de Ni e Al observa-se a formação de fases intermetálicas, quer a 5 (c) quer a 30°C/min. (d).

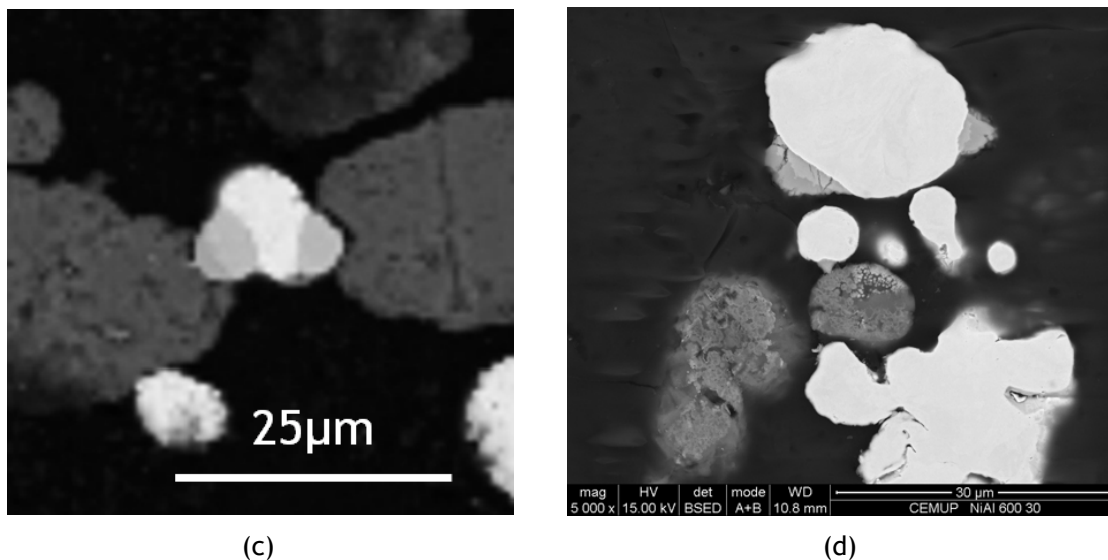


Figura 32 (continuação) - Imagens de electrões retrodifundidos de SEM de pós não compactados aquecidos até 600°C a 5 (a) e 30°C/min. (b), representativas das restantes taxas de aquecimento. Nas zonas de contacto entre partículas de Ni e Al observa-se a formação de fases intermetálicas, quer a 5 (c) quer a 30°C/min. (d).

Logo após a SHS, a 750°C, as partículas apresentam um aspecto bastante diferente. O alumínio metálico não é observado (tal como não foi detectado em XRD para 750°C) e, das partículas presentes, foram identificadas em todos os casos duas classes de partículas: 1) com zonamento de composição e 2) de composição homogénea, como se mostra na figura 30.

O zonamento consiste num núcleo brilhante, rico em níquel, rodeado por camadas sucessivas de fases diferentes, tal como Philpot *et al.* [12] e Zhu e Abbaschian [15] observaram nas suas experiências. As análises EDS juntamente com o diagrama binário Ni-Al (ver figura 31) permitiram estimar a estequiometria de cada uma das fases observadas. Como se pode consultar na tabela 7 a análise realizada no núcleo da partícula zonada confirma um teor de 99,7%at. de níquel. A camada 1, a primeira a rodear o núcleo, é uma fase rica em níquel, com uma relação atómica Ni/Al próxima de 3:1, estando referida no diagrama de fases como sendo  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . A camada 2, apesar de ligeiramente mais rica em níquel, deve tratar-se da fase equimolar  $\text{NiAl}$ , porque esta admite até cerca de 58%at. de níquel. A identificação do composto da camada 3 parece ser a mais difícil porque o seu teor em níquel está sobre a fronteira entre dois domínios diferentes, aproximadamente 40%at. No entanto, o aspecto desta camada mais externa é uniforme revelando uma presença monofásica, podendo portanto tratar-se de  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . Esta estimativas estão coerentes com os resultados das análises de XRD para 750°C apresentados anteriormente, onde foram identificadas as mesmas fases.



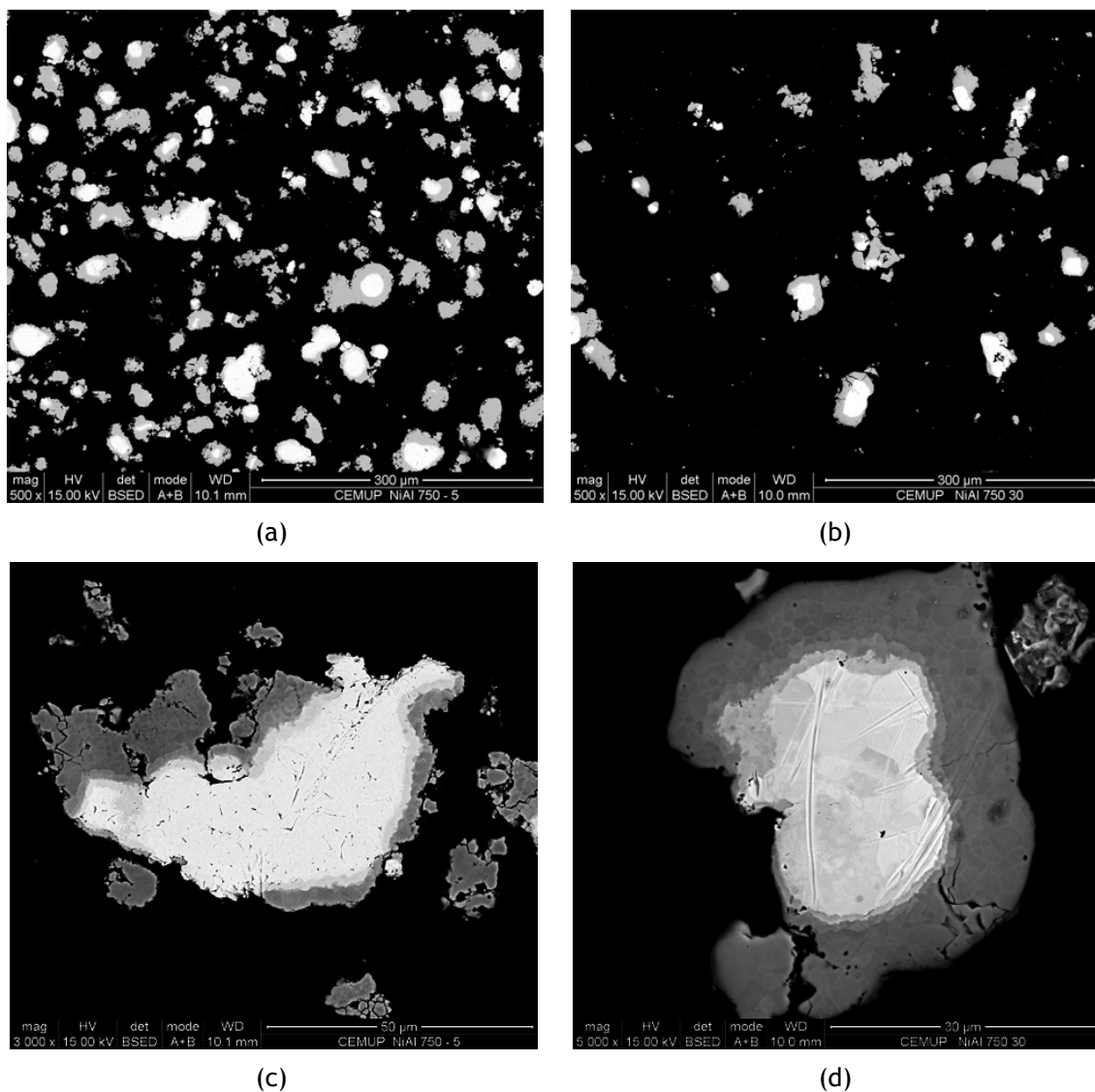


Figura 33 - Imagens de electrões retrodifundidos de SEM de pós não compactados aquecidos até 750°C a 5 (a) e 30°C/min. (b), representativas das restantes taxas de aquecimento. Partícula zonada maior entre partículas de composição homogênea, mais pequenas a 5 (c) e 30°C/min. (d).

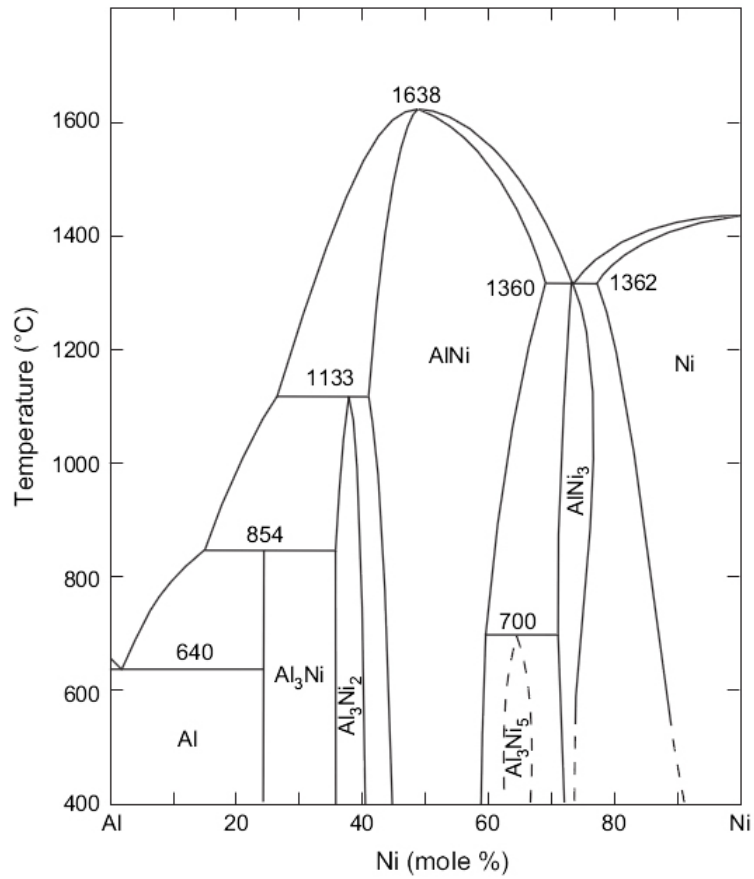


Figura 34 - Diagrama binário de equilíbrio do sistema Ni-Al [17].

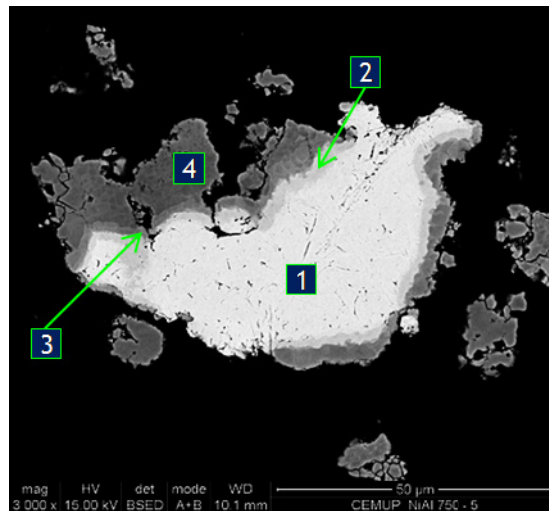


Figura 35 - Imagem de electrões retrodifundidos de SEM de partícula zonada aquecida até 750°C a 5°C/min.

Tabela 7 - Análises EDS e estimativa de fases para a partícula da figura 32.

Zona	Ni (%at.)	Al(%at.)	Ni/Al	Fase
Núcleo	99,70	0,30	332,33	Ni
Camada 1	73,98	26,02	2,84	Ni <sub>3</sub> Al
Camada 2	47,45	52,55	0,90	NiAl
Camada 3	40,25	59,75	0,67	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>

Para averiguar o efeito da temperatura sobre o zonamento das partículas, prolongou-se o aquecimento até 1000°C, temperatura à qual continuaram a ser observadas partículas com zonamento de composição para todas as taxas de aquecimento, como comprovam as imagens da figura 33. Este zonamento é morfologicamente idêntico ao verificado a 750°C apresentando uma ligeira variação de composição em algumas zonas.

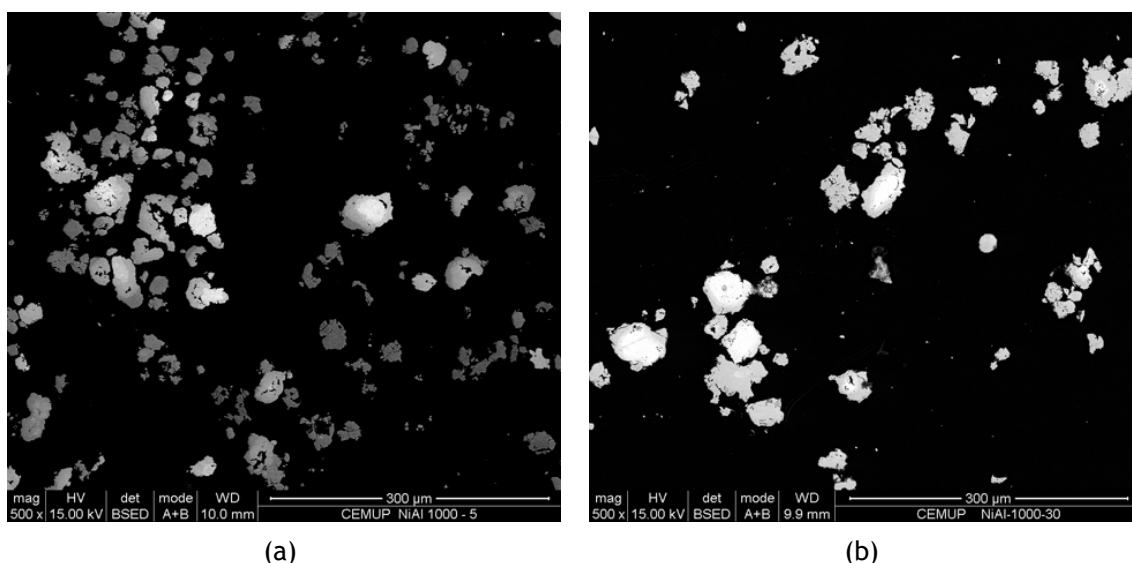
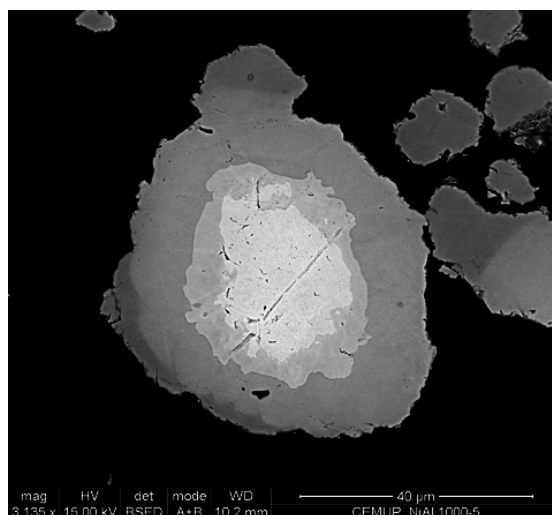


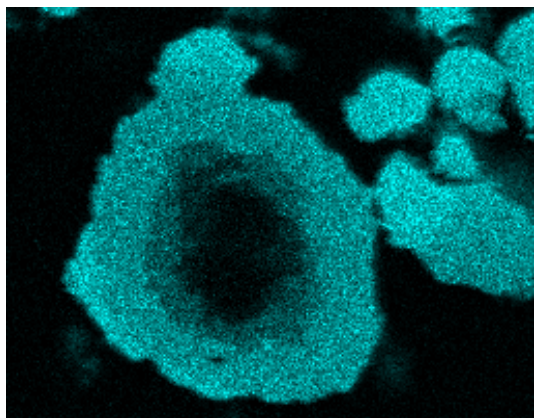
Figura 36 - Imagens de electrões retrodifundidos de SEM de pós não compactados aquecidos até 750°C a 5 (a) e 30°C/min.

A figura 34 exibe um mapa de composição realizado por EDS numa partícula zonada, na qual é notável uma maior concentração de níquel no centro (indicado pela cor verde mais intensa), apesar de existir também nas camadas exteriores, ao passo que o alumínio é mais concentrado na periferia da partícula (indicado pelo azul mais intenso) mas praticamente inexistente no núcleo. Numa outra partícula (ver figura 35) efectuaram-se análises por EDS e os resultados estão reproduzidos na tabela 8. Comparativamente com as análises a 750°C verifica-se que o núcleo de níquel dissolveu mais alumínio, 1,12%, vindo da camada vizinha. Nesta não se observou uma

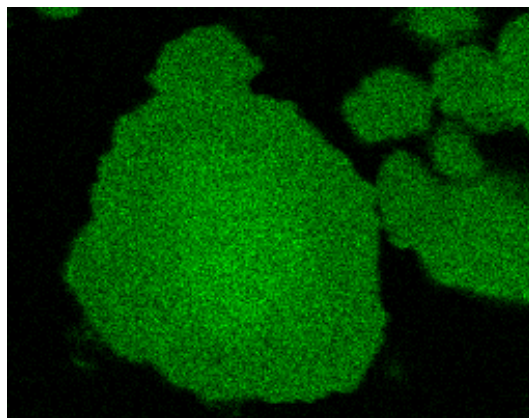
modificação química substancial, justificado pelo intervalo apertado de composição do  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (72-74%at. de níquel). As camadas 2 e 3, tratam-se provavelmente de  $\text{NiAl}$  mais rico em níquel, no primeiro caso, e mais rico em alumínio no segundo, justificadas pela diferença de contraste na imagem da figura 35. Novamente estes resultados parecem estar de acordo com os de XRD nos quais se verifica um aumento da presença do  $\text{NiAl}$ , que a  $1000^\circ\text{C}$  compõe as duas camadas mais externas da partícula.



(a)



(b)



(c)

Figura 37 - Imagem de electrões retrodifundidos de SEM de uma partícula zonada aquecida até  $1000^\circ\text{C}$  a  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . (a) e respectivos mapas de composição obtidos por EDS para o Al (b) e o Ni (c).

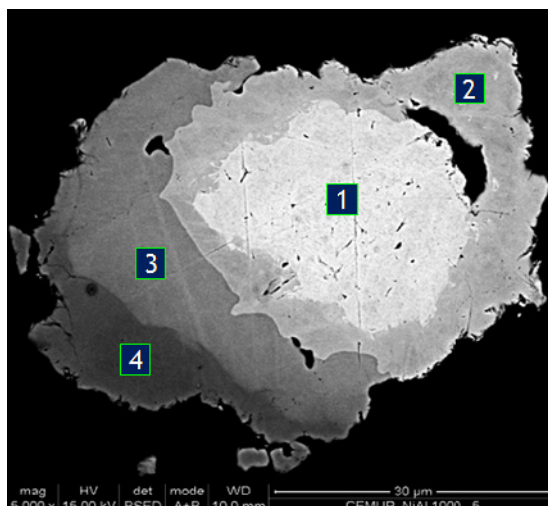


Figura 38 - Imagem de electrões retrodifundidos de SEM de partícula zonada aquecida até 1000°C a 5°C/min.

Tabela 8 - Análises EDS e estimativa de fases presentes para a partícula da figura 31.

Zona	Ni (%at.)	Al(%at.)	Ni/Al	Fase
Núcleo	98,88	1,12	88,26	Ni
Camada 1	74,10	25,90	2,86	Ni <sub>3</sub> Al
Camada 2	59,14	40,86	1,45	NiAl (+Ni)
Camada 3	48,87	51,13	0,96	NiAl (+Al)

Conforme se viu na figura 30, a 750°C as partículas mais pequenas apresentam uma composição homogénea em vez do zonamento verificado para as partículas maiores. Assim que é atingida a  $T_{ig}$  ocorre a reacção  $2Ni + 3Al \leftrightarrow Ni_2Al_3$ , que é responsável pelo intenso pico exotérmico observado nas curvas de DSC, desta forma todo o alumínio é consumido e o níquel não, o que está em concordância com os resultados de XRD. Talvez devido ao menor volume das partículas mais pequenas a sua composição atinge a equimolaridade (ou composição próxima) mais cedo; a menor distância de difusão, entre o núcleo e a periferia das partículas, permite que estas partículas atinjam a composição homogénea a temperaturas mais baixas. Para temperaturas de 1000°C, observam-se partículas maiores com composição homogénea, confirmando novamente os resultados de XRD. A baixa entalpia da reacção  $Ni + Ni_2Al_3 \leftrightarrow 3NiAl$  poderá justificar não ter sido observado nenhum pico exotérmico entre 750 e 1000°C nas curvas de DSC. É interessante notar que entre a situação da figura 29a e da 30a (dos pós aquecidos a 600 e 750°C a 5°C/min., respectivamente) decorreram 30min., ao passo que entre a situação da figura 29b e

30b (600 e 750°C a 30°C/min., respectivamente) decorreram 5min., um período de tempo seis vezes menor. Como já discutido na parte de DSC, o calor libertado foi cerca de 591 e 654J/g, a 5 e a 30°C/min., respectivamente. Se dividirmos essa quantidade pelos respectivos tempos, obtemos taxas de libertação de calor de 19,7 e 130,8J/min., esta intensa libertação de calor é o resultado directo de uma elevada velocidade de reacção. Se a extensão da reacção num e noutro caso não forem muito diferentes<sup>6</sup> (o que é confirmado pela similaridade entre os calores libertados e a imagens de SEM), é razoável admitir que a difusão, aquando da SHS a 30°C/min., foi muito mais intensa.

Após a reacção, e para temperaturas até 1000°C, além das mais pequenas observam-se partículas de composição homogénea maiores, sugerindo que algumas partículas zonadas a 750°C foram homogeneizadas como consequência da difusão atómica. O facto de não ter sido observado mais nenhum pico exotérmico entre 750 e 1000°C indica que a difusão responsável pela homogeneização das partículas foi muito menos intensa que aquando da explosão térmica.

Em algumas partículas zonadas, nomeadamente nas aquecidas até 1000°C para aquecimentos de 10, 20 e 30°C/min., observou-se uma grande concentração de poros no núcleo de níquel, em certos casos quase preenchendo completamente o centro das partículas, como se mostra na figura 36. Este fenómeno foi também encontrado por Dunand [17], em 1994, que o atribuiu ao efeito de Kirkendall.

Nas amostras obtidas por aquecimento até 1000°C, e para todas as taxas de aquecimento, foram observadas agulhas no interior de algumas partículas mais pequenas e com composição homogénea; pelo contraste de número atómico, as agulhas parecem ser mais ricas em alumínio que a matriz, como mostram as imagens da figura 37. Pode reparar-se que as agulhas estão dispostas em orientações preferenciais no seio dos grãos, numa matriz mais clara. De que composto se trata e como se forma?

---

<sup>6</sup> Visto que não foi feita uma análise quantitativa à extensão da reacção em qualquer dos casos, esta assunção assenta apenas nas quantidades de calor libertado e na observação das imagens SEM, nas quais não há indícios de diferenças substanciais.



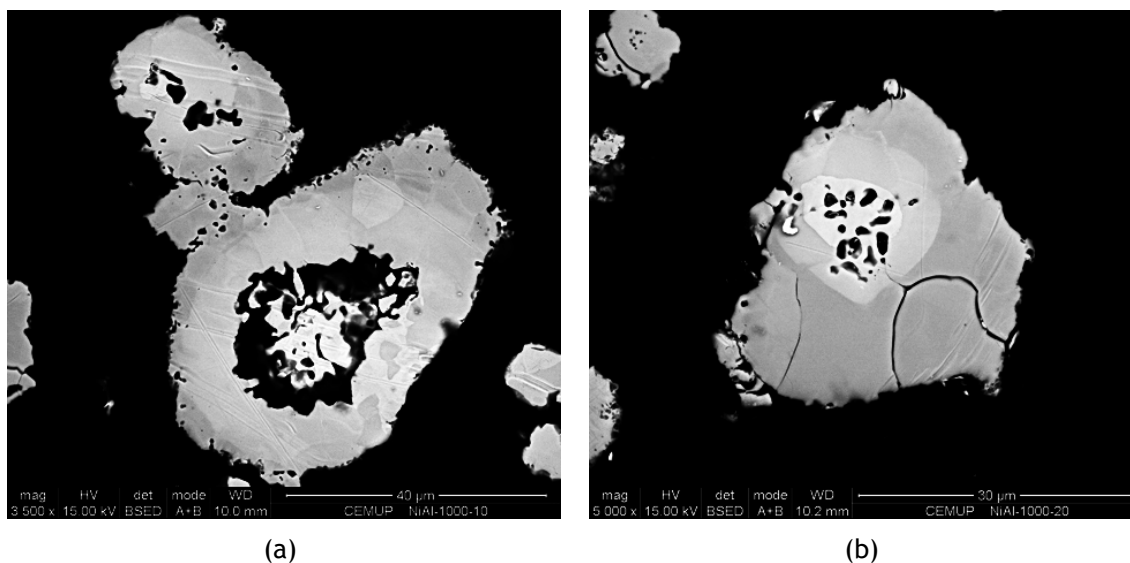


Figura 39 - Imagens de electrões retrodifundidos de SEM de partículas zonadas com porosidade no núcleo de níquel, aquecidas até 1000°C a 10 (a) e 20°C/min. (b).

A composição destas partículas foi determinada por EDS e está apresentada na tabela 9. Em todas as zonas o teor em níquel está compreendido entre 42,3 e 47,5%at., que corresponde, no diagrama binário da figura 31, a uma região bifásica ( $\text{Ni}_2\text{Al}_3 + \text{NiAl}$ ) ou monofásica ( $\text{NiAl}$ ). A análise da zona 1 apresenta um teor global de níquel (matriz + agulhas) de cerca de 44%at. É possível que a presença das agulhas (mais ricas em alumínio) tenham contribuído ligeiramente para a diminuição deste valor e a matriz mais clara se trate de  $\text{NiAl}$ , existente no diagrama entre 45 e 58%at. de níquel (a 400°C), e as agulhas correspondam à fase  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  mais rica em alumínio. A zona 2 tem uma composição muito próxima, mas não parece ter agulhas; ou elas estão presentes e por serem muito finas não foram observadas ou então esta zona é um  $\text{NiAl}$  sobressaturado de alumínio. A zona 3 contém mais níquel e não apresenta agulhas; a composição é próxima da equimolar. As análises realizadas nas zonas 4 e 5, numa agulha e na matriz respectivamente, parecem confirmar o maior teor em alumínio nas agulhas. A zona 6, tal como a 2, apresenta uma composição que aponta para uma região bifásica do diagrama, porém, o seu aspecto uniforme aponta para que seja monofásica,  $\text{NiAl}$  ou  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . A zona 8 tem um contraste semelhante ao da matriz e tem uma composição próxima de 45,4%at. de níquel, correspondendo à composição do  $\text{NiAl}$ ; assim, a tonalidade mais escura da zona 6 (semelhante à das agulhas) indica uma fase mais rica em alumínio que só poderá ser  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . A zona 7, apesar de mais escura contém menos alumínio que a zona 6, pelo que esta diferença poderá dever-se à variação da orientação cristalográfica. O que pode indicar que ambas as zonas correspondem a grãos da mesma fase,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . O contraste de número atómico

encontrado nestes grãos apontam no sentido de estarmos em presença de duas fases, mas as análises de EDS não são conclusivas.

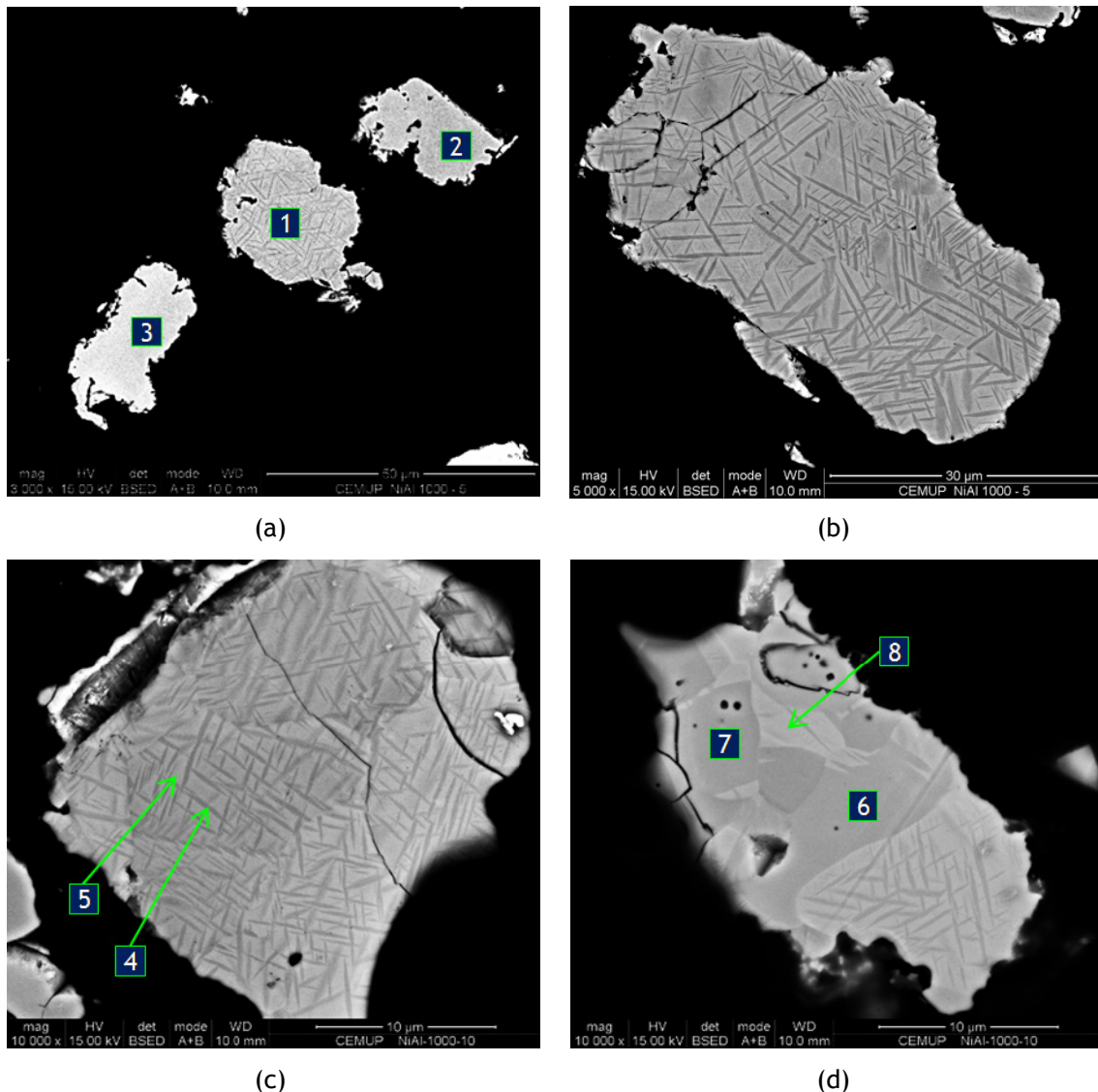


Figura 40 - Imagens de electrões retrodifundidos de SEM de partículas aquecidas até 1000°C a 5 (a) e (b) e 30°C/min. (c) e (d).

Um outro argumento pode ser avançado na defesa da hipótese apresentada, baseado no facto destas regiões só terem sido observadas em amostras aquecidas até 1000°C, de o NiAl dissolver entre 43 e 63%at. de níquel a 1000°C e de, com o arrefecimento, a gama de composições tornar-se mais limitada, entre 45 e 58%at. Assim, os grãos/partículas com cerca de 45%at. de níquel formados a 1000°C precipitarão  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  durante o arrefecimento até à temperatura ambiente; essa precipitação ocorre no interior dos grãos em forma de agulhas. Uma vez que todas as amostras foram arrefecidas a uma taxa de 30°C/min. e que a difusão atómica entre os aluminetos é relativamente baixa, a precipitação pode ser limitada ou pode mesmo não ocorrer. A



precipitação também pode depender do grau de sobressaturação, ficando o NiAl com um excesso de alumínio nos casos de baixa sobressaturação, ao passo que noutros o excesso de alumínio é segregado, pelo menos parcialmente, sob a forma de Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>.

A situação está esquematizada no diagrama binário Ni-Al da figura 38, no qual uma liga com 43%at. níquel está identificada pela linha vermelha. A 1000°C essa liga é composta por NiAl, com o arrefecimento a solubilidade do alumínio no NiAl diminui e é segregado sob a forma de Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>; recorrendo à regra da alavanca podemos calcular a quantidade de nova fase formada entre 1000 e 400°C:

$$\frac{(45-43) \times 100}{(45-40,5)} = 44,4\% \quad \text{equação 3}$$

No caso de um arrefecimento muito lento, próximo das condições de equilíbrio, os 44,4% de Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> deveriam ser segregados para as fronteiras de grão. Porém, tal não se observa, a precipitação ocorre sob a forma de agulhas no seio dos grãos, ocorrendo em regime de não equilíbrio devido às condições experimentais utilizadas. Estas agulhas não são vistas nas amostras aquecidas a 750°C. Fazendo novamente uso do diagrama de equilíbrio podemos verificar que a essa temperatura a composição do NiAl é de aproximadamente 44,5%at. de níquel, o que significa que, no máximo, a quantidade de Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> formada seria:

$$\frac{45-44,5) \times 100}{(45-40,5)} = 11,1\% \quad \text{equação 4}$$

A reduzida sobressaturação, e quantidade de fase disponível para precipitar, poderá explicar a não observação das agulhas nos pós aquecidos até 750°C.

Tabela 9 - Análises EDS e estimativa de fases presentes para as partículas da figura 37.

Zona	Ni (%at.)	Al (%at.)	Ni/Al	Fase
1	43,99	56,01	0,79	NiAl + Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>
2	44,46	55,54	0,80	NiAl
3	47,95	52,05	0,92	NiAl
4	45,18	54,82	0,82	NiAl
5	46,09	53,91	1,17	NiAl
6	42,30	57,70	0,73	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>
7	43,94	56,06	0,83	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>
8	45,38	54,62	0,83	NiAl

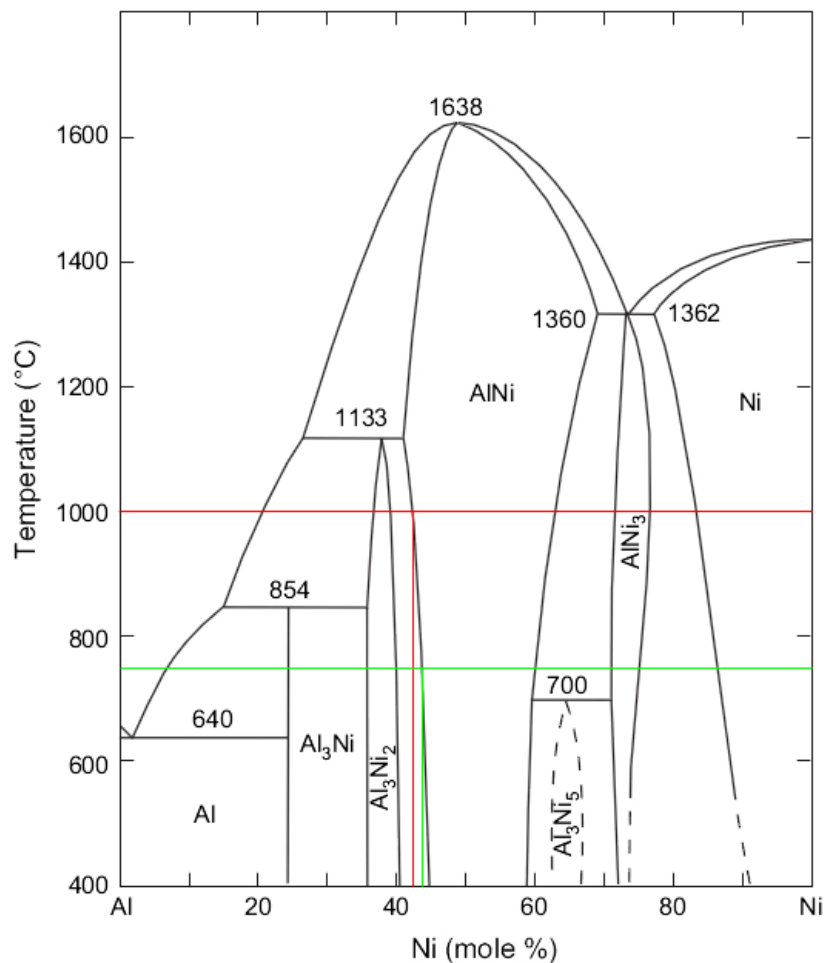
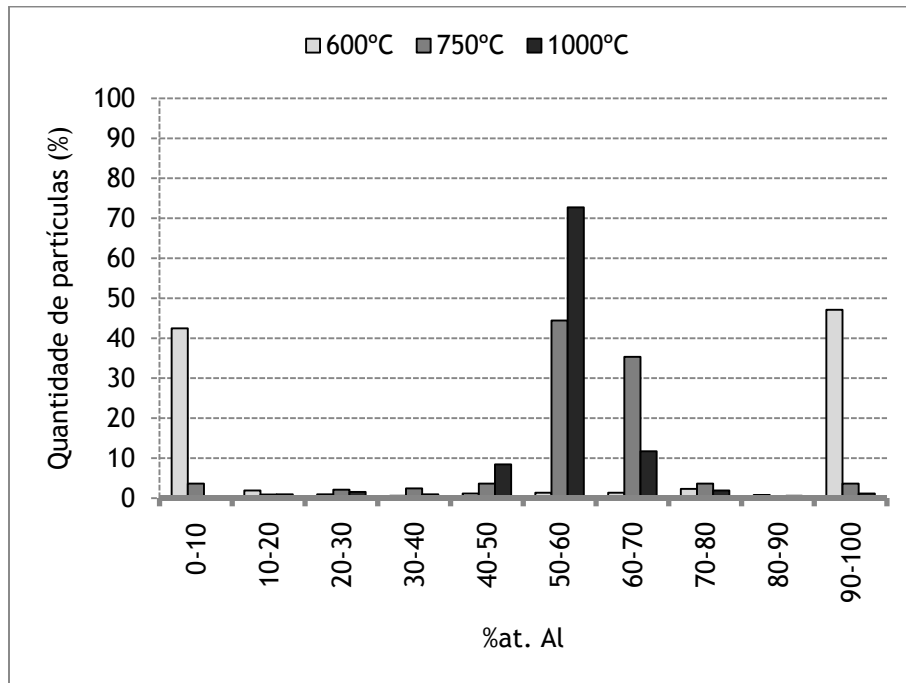


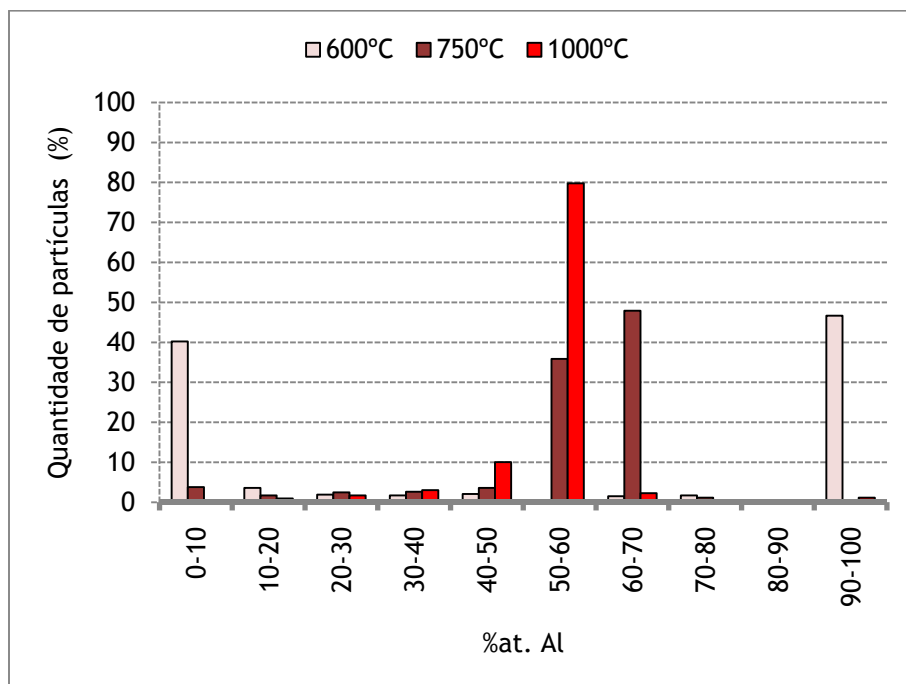
Figura 41 - Diagrama de equilíbrio Ni-Al [16] com duas composições marcadas para explicar o aparecimento de uma segunda fase em pós aquecidos até 1000°C e a não observação desta para a temperatura de 750°C.

Na expectativa de perceber o comportamento geral, macroscópico, da composição química das partículas efectuaram-se análises por EDS da composição média das partículas. Na prática, as análises incidiram em trezentas partículas por amostra, com tamanho superior a 3µm, tendo sido analisada 50% da área de cada partícula. Foram caracterizadas partículas das amostras aquecidas a 600, 750 e 1000°C com diferentes taxas de aquecimento, 5 e 30°C/min., cujos resultados se encontram reproduzidos nos histogramas da figura 39. Antes da reacção, a 600°C, cerca de 43% das partículas são alumínio (dissolvendo no máximo 10%at. de níquel), e cerca de 47% são níquel, confirmando a franca heterogeneidade de composição observada nas imagens de SEM (ver figura 29). Depois da reacção, a 750°C, é notável o quase desaparecimento das partículas elementares e a predominância das fases 50-70%at. de níquel, aproximando-se da composição equimolar. A 1000°C este efeito

intensifica-se, sendo que quase 73% das partículas são NiAl, tal como indicado pelas observações de microscopia electrónica.



(a)



(b)

Figura 42 - Distribuição do número de partículas em função da composição química de Al, após aquecimento até 600, 750 e 1000°C, a 5 (a) e 30°C/min. (b).

Os compactos de pós ensaiados apenas até 750°C, apresentaram também duas classes de partículas; tal como nos pós não compactados são observadas algumas de composição homogênea e outras com zonamento. Na figura 40 apresentam-se

imagens de baixa ampliação (500x) que permitem ter uma ideia geral da disposição e aspecto dos compactos para as taxas de 3, 10 e 30°C/min. para as três pressões de compactação aplicadas.

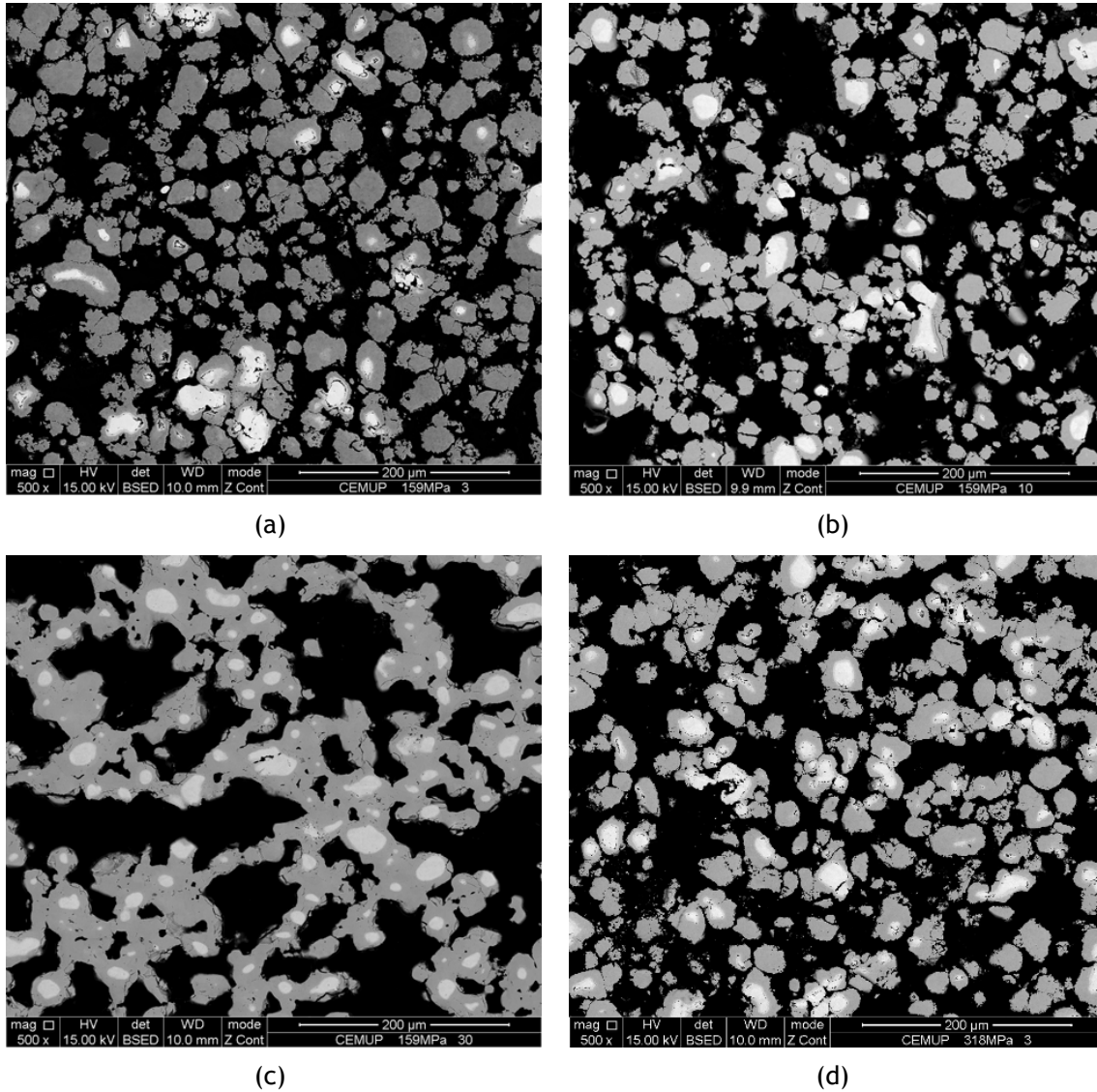
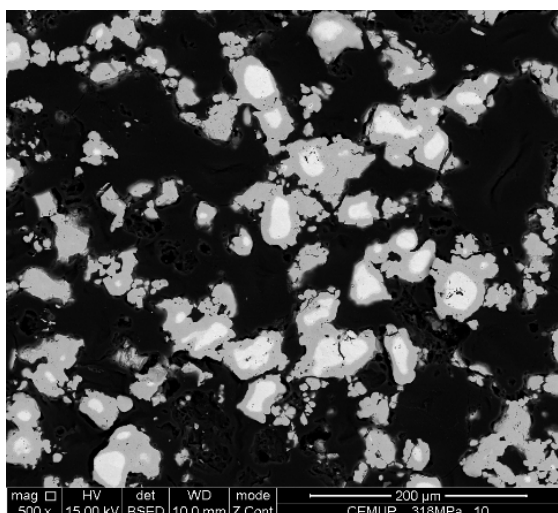
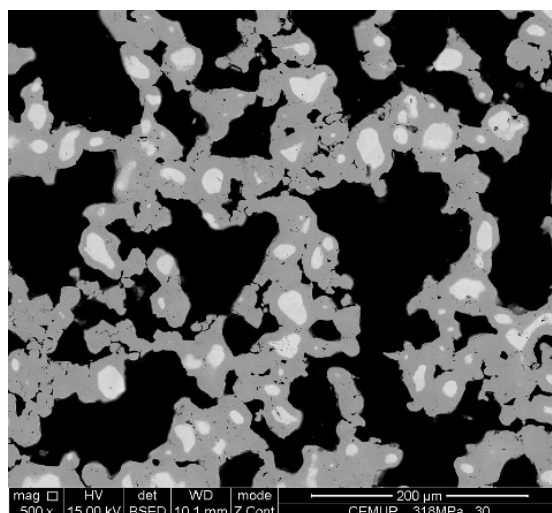


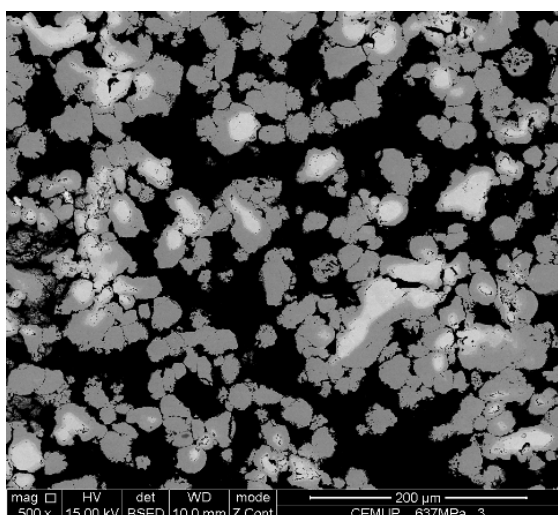
Figura 43 - Imagens de electrões retrodifundidos de SEM dos compactos aquecidos até 750°C a 3 (a), 10 (b) e 30°C/min. (c), compactados a 159MPa; a 3 (d), 10 (e) e 30°C/min. (f), compactados a 318MPa e 3 (g), 10 (h) e 30°C/min. (i), compactados a 637MPa.



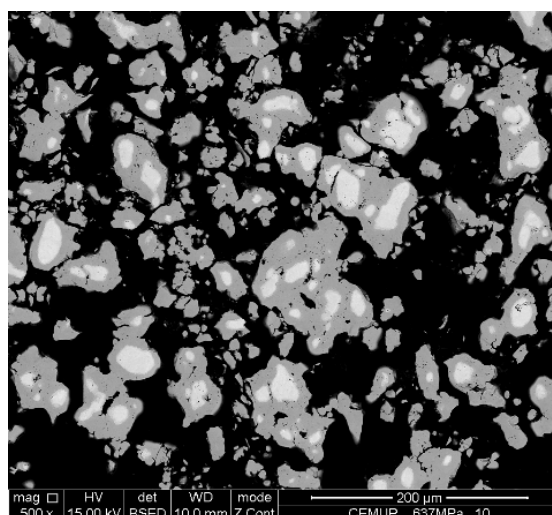
(e)



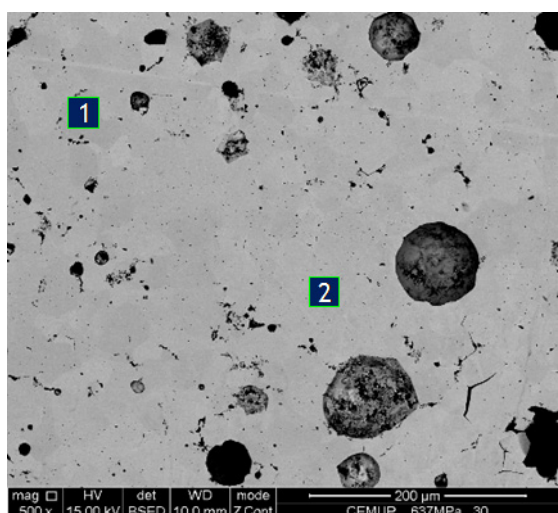
(f)



(g)



(h)



(i)

Figura 44 (continuação) - Imagens de electrões retrodifundidos de SEM dos compactos aquecidos até 750°C a 3 (a), 10 (b) e 30°C/min. (c), compactados a 159MPa; a 3 (d), 10 (e) e 30°C/min. (f), compactados a 318MPa e 3 (g), 10 (h) e 30°C/min. (i), compactados a 637MPa.



Numa primeira observação é notável o aspecto poroso dos compactos e a presença quer de regiões com composição homogênea quer de zonamento para todas as taxas de aquecimento (há uma única exceção, a da amostra de pós compactados a 637MPa aquecida a 30°C/min., por isso será discutida separadamente), no entanto há algumas diferenças que merecem ser apontadas. Para todas as pressões utilizadas, a 3°C/min., as partículas apresentam-se maioritariamente desagregadas e a morfologia da superfície é relativamente irregular; a 10°C/min. essa superfície é suavizada e existe um maior número de partículas que se fundiram entre si; finalmente, a 30°C/min., quase não se distinguem partículas soltas mas sim agregados de partículas interconectadas, contornados por uma superfície ainda mais suave. Vamos se seguida descrever mais detalhadamente a evolução química e microestrutural dos compactos após a reacção exotérmica para cada uma das pressões de compactação.

Na figura 41 apresentam-se imagens das três taxas de aquecimento impostas aos pós compactados a 159MPa; na imagem (a), a 3°C/min., observa-se um zonamento muito idêntico ao visto nos pós não compactados e a presença de poros, possivelmente por efeito Kirkendall, neste caso em volta do núcleo de níquel. Para as taxas de aquecimento de 10 e 30°C/min. o zonamento é semelhante mas quase não se notam os poros anteriores. Tal como para os pós não compactados, as análises EDS efectuadas em algumas zonas (ver tabela 10) permitiram estimar as fases presentes e comparar resultados.

A zona 1, o núcleo rico em níquel, é rodeada por uma camada com composição próxima do  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ; a camada seguinte, a zona 4, deve ser um  $\text{NiAl}$  com cerca de 56%at. de alumínio, mas observa-se que entre esta e o  $\text{Ni}_3\text{Al}$  há formação de pequenas zonas cuja composição aponta para um  $\text{NiAl}$  rico em níquel (zona 3); a região mais periférica do zonamento (zona 5) cai dentro do domínio do  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ , com cerca de 40%at. de níquel tal como as zonas 6 e 7, relativas à partícula de 30°C/min. Nos pós não compactados, para as mesmas velocidades, não foram observadas as duas camadas de  $\text{NiAl}$  com teores de níquel diferentes detectadas nestes compactos.

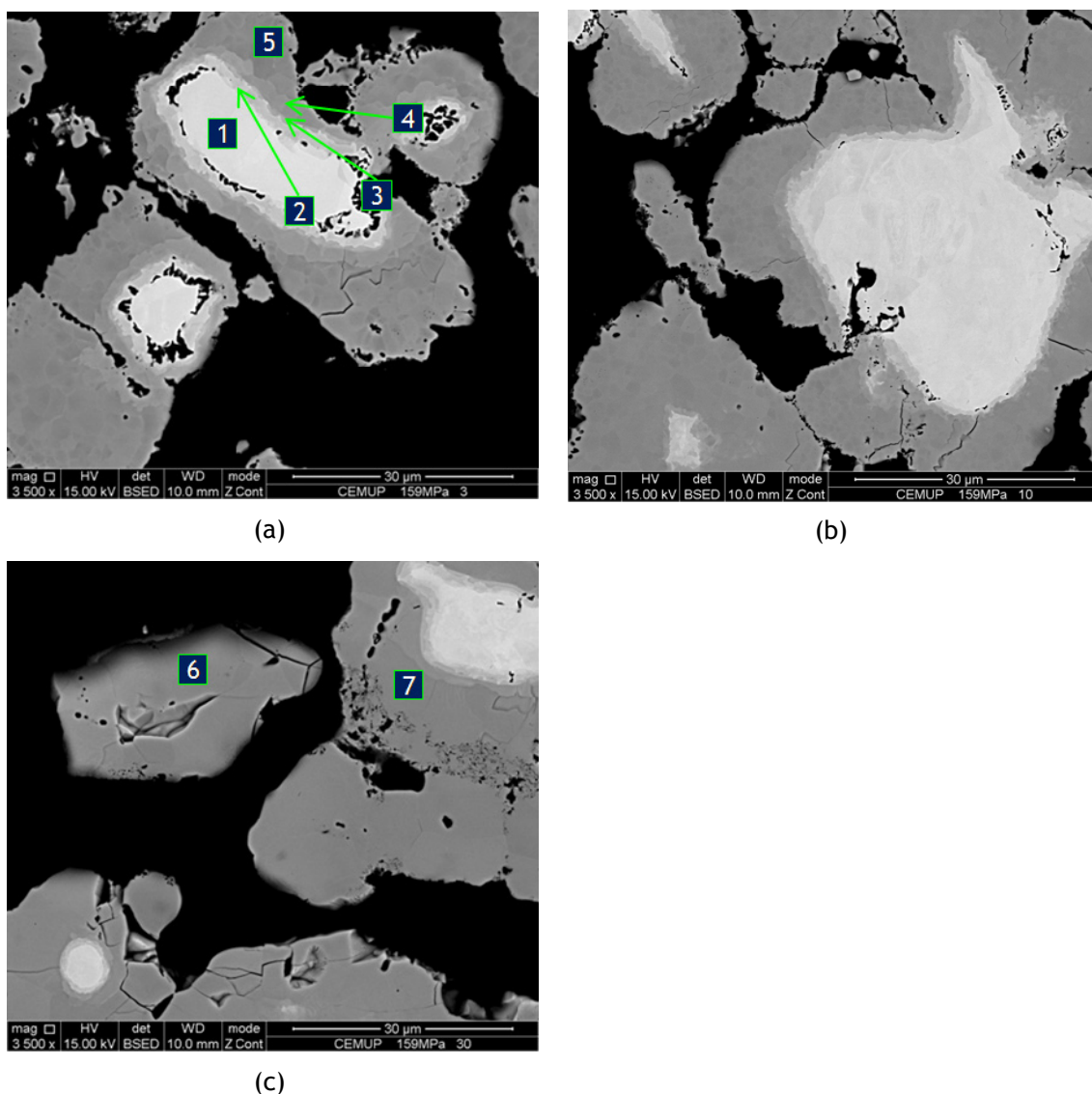


Figura 45 - Imagens de electrões retrodifundidos de SEM de zonas dos pós compactados a 159MPa, aquecidos até 750°C a 3 (a), 10 (b) e 30°C/min. (c).

Tabela 10 - Análises EDS e estimativa de fases presentes nas partículas da figura 41.

Zona	Ni (%at.)	Al (%at.)	Ni/Al	Fase
1	98,87	1,13	87,50	Ni
2	72,81	27,19	2,68	Ni <sub>3</sub> Al
3	56,53	43,47	1,30	NiAl (+Ni)
4	43,51	56,49	0,77	NiAl (+Al)
5	39,63	60,37	0,66	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>
6	40,44	59,56	0,68	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>
7	40,76	59,24	0,69	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>

Com 318MPa o zonamento é muito semelhante ao anterior; um núcleo de níquel rodeado por  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , por sua vez embebido numa camada de  $\text{NiAl}$ . Para as taxas de aquecimento de 10 e 30°C/min. também não se verificou uma quantidade tão apreciável de poros na região do níquel. A figura 42 apresenta algumas imagens de regiões onde também foram realizadas análises químicas que se encontram resumidas na tabela 11. Os resultados são coerentes, por exemplo, as zonas 1 e 4 apresentam uma composição próxima de 45%at. de níquel, devendo tratar-se de um  $\text{NiAl}$  rico em alumínio. As restantes zonas, também de composições muito idênticas entre si, estão dentro do domínio do  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . Esta descrição aplica-se igualmente aos compactos de 637MPa para as velocidades de aquecimento de 3 e 10°C/min., porém, a 30°C/min. o aspecto do compacto é completamente diferente de todos os demais, tal como já referido.

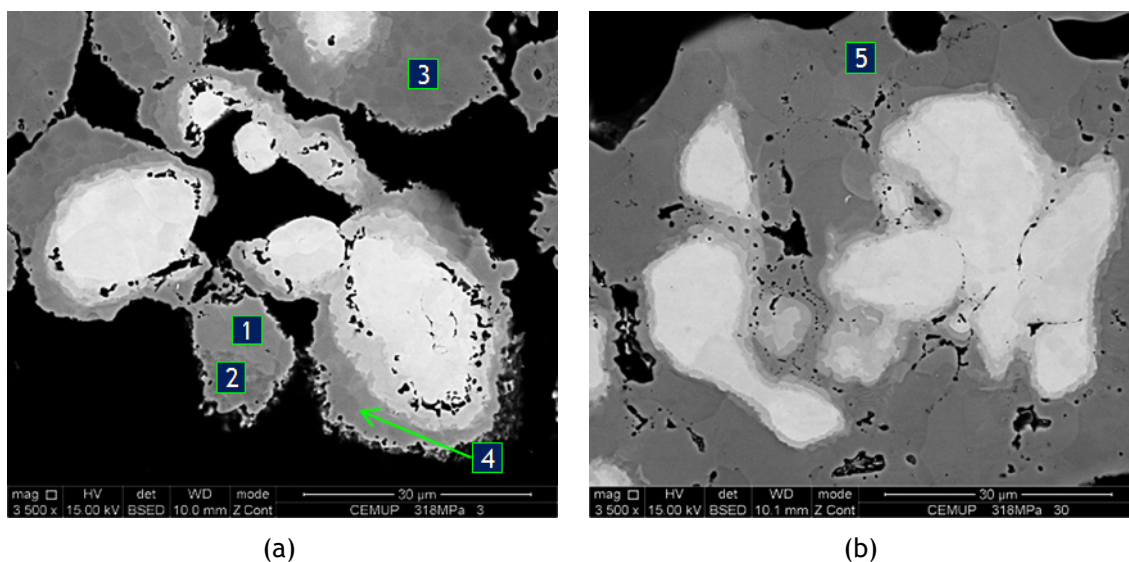


Figura 46 - Imagens de electrões retrodifundidos de SEM de zonas dos pós compactados a 318MPa, aquecidos até 750°C a 3 (a) e 30°C/min. (b).

Tabela 11 - Análises EDS e estimativa de fases presentes nas partículas da figura 42.

Zona	Ni (%at.)	Al (%at.)	Ni/Al	Fase
1	45,23	54,77	0,83	$\text{NiAl}$
2	41,51	58,49	0,71	$\text{Ni}_2\text{Al}_3$
3	40,21	59,79	0,67	$\text{Ni}_2\text{Al}_3$
4	44,72	55,28	0,81	$\text{NiAl}$
5	40,4	59,60	0,68	$\text{Ni}_2\text{Al}_3$



A microestrutura do compacto obtido com a pressão de 637MPa, aquecido a 30°C/min. é completamente diferente de todos os demais, tal como já referido. Neste caso, a extensão da reacção entre os pós parece ter sido completa; um aspecto bastante uniforme e uma composição muito perto da equimolar apontam para o intermetálico NiAl pois as zonas 1 e 2 da figura 40i possuem teores atômicos de níquel de 48,5 e 48,9%, respectivamente. A presença de alguns vazios é justificada pelo gás aprisionado durante a compactação que coalesce e expande, formando poros aquando da explosão térmica. É curioso que a quantidade de calor libertado neste caso foi aproximadamente igual ao caso dos pós não compactados a 20°C/min., cerca de 700J/g, no qual se observou um zonamento idêntico ao da figura 30a e b. Tendo em conta a extensão da reacção num e noutro caso, o calor libertado pelo compacto deveria ser superior. O erro associado à execução experimental pode justificar alguma variação nas grandezas medidas e, portanto, poderá eventualmente explicar alguma diferença de valores. Por outro lado, embora a extensão da reacção seja inferior no caso dos pós não compactados, ocorre a formação extensiva de aluminetos com entalpias de formação semelhantes às do NiAl.

## 5.2. Ligação por difusão no estado sólido

A ligação é, em si mesma, o propósito pelo qual toda a investigação e análise empreendidas até aqui foram realizadas. Deste modo, nesta fase de estudo, a ligação surge com um carácter ainda embrionário, pontual, pelo que também por isso foi deixada para a parte final desta dissertação.

Dos dois testes efectuados apenas no segundo o conjunto ( $\gamma$ -TiAl + compacto de Ni-Al +  $\gamma$ -TiAl) se manteve coeso após o ensaio; ainda assim foram analisados o compacto que saiu do primeiro ensaio e a ligação resultante do segundo.

A figura 43 mostra imagens do compacto. Numa menor ampliação, em (a), observa-se que as partículas estão bastante próximas entre si; algumas apresentam-se com zonamento ao passo que outras (a maioria) são de composição homogénea; também se vêem regiões porosas como aconteceu nos pós compactados. No pormenor, em (b), verifica-se que o zonamento é muito semelhante aos observados anteriormente e que na interface entre as partículas há acumulação de poros. As análises EDS confirmam a semelhança entre os diferentes compactos; os resultados apresentados na tabela 12 mostram que as fases presentes nas partículas zonadas são as mesmas. De facto, o núcleo mais claro é de níquel metálico (zona 1); a composição da camada seguinte mantém-se próxima da estequiometria do  $\text{Ni}_3\text{Al}$  que admite entre 26-28%at. de alumínio (zona 2); a rodear esta última encontra-se uma camada de NiAl, muito perto da equimolaridade e, finalmente, surge o  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  que preenche a região mais externa das partículas, com pouco mais de 41%at. de níquel.

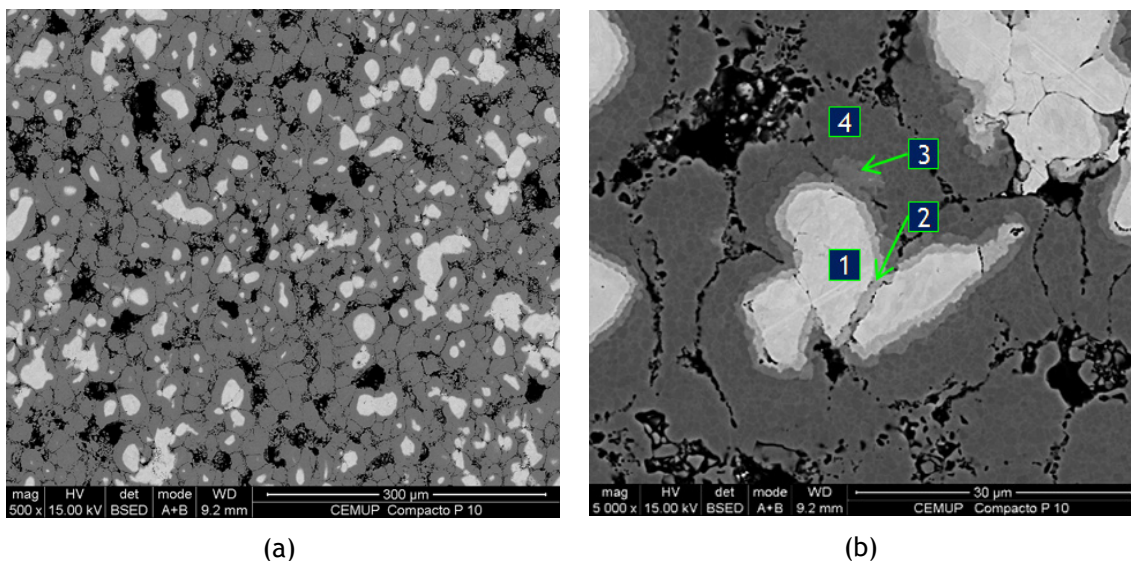


Figura 47 - Imagens de electrões retrodifundidos de SEM do compacto utilizado no primeiro teste de ligação, aquecido até 750°C a 5°C/min. (a) e pormenor do zonamento (b).

Tabela 12 - Análises EDS e estimativa de fases presentes nas partículas da figura 43.

Zona	Ni (%at.)	Al (%at.)	Ni/Al	Fase
1	98,31	1,69	58,17	Ni
2	72,06	27,94	2,58	Ni <sub>3</sub> Al
3	49,23	50,77	0,97	NiAl
4	41,36	58,64	0,70	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>

A ligação do segundo teste foi observada em SEM e as imagens obtidas estão apresentadas na figura 44; a zona clara central corresponde ao compacto de Ni-Al entre as duas partes mais escuras da liga de  $\gamma$ -TiAl. Na imagem (a) é claramente visível uma fenda ao longo de toda a interface, bem como fissuras finas na região do compacto e da liga  $\gamma$ -TiAl, provavelmente iniciadas ou propagadas aquando do corte efectuado sobre o conjunto para preparação metalográfica; a interface esquerda mostra-se contínua e, portanto, foi o lado eleito para as análises química e microestrutural. Na imagem (b) nota-se uma boa continuidade entre o  $\gamma$ -TiAl e o compacto, apesar de se observarem alguns vazios no interior deste; existem zonas mais claras, indicando a presença de um elemento mais pesado, e nitidamente também uma região mais escura, o substrato com 48%at. de alumínio (ver tabela 3). Nas imagens (c), (d) e (e) foram feitas análises EDS e os resultados encontram-se na tabela 13.

Com a ajuda da secção isotérmica a 800°C do diagrama ternário Ni-Al-Ti, representado na figura 45, foi feita uma tentativa de identificação das fases presentes ao longo da ligação. Recalcularam-se os teores em Ni, Al e Ti, considerando que só estes três elementos tinham sido detectados nas zonas analisadas, e as composições foram marcadas no diagrama. Utilizou-se a secção isotérmica a 800°C por esta ser uma temperatura próxima da temperatura a que se efectuou a ligação. Quase todas as composições podem ser encontradas na proximidade da linha que une as composições das fases  $\gamma$ -TiAl e NiAl. A zona 1 é claramente a composição da liga  $\gamma$ -TiAl, ligeiramente empobrecida em titânio e enriquecida em níquel devido à interdifusão entre o compacto e a liga. As zonas mais claras da estrutura, que em resultado do maior número atómico médio são identificadas como sendo NiAl (fase  $\beta_1$  no diagrama), são as zonas 4, 9, 12 e 13. As zonas 2 e 3 apresentam uma composição próxima da fase NiAl<sub>2</sub>Ti (fase  $\tau_2$  no diagrama) ou do campo bifásico NiAl<sub>2</sub>Ti +  $\gamma$ -TiAl. As zonas 6 e 10 são zonas bifásicas

com a morfologia de um constituinte eutético ou eutectoide; a composição destas regiões estão no campo bifásico  $\text{NiAl}_2\text{Ti}(\tau_2) + \text{NiAl}(\beta_1)$  ou, eventualmente, no triângulo trifásico  $\text{NiAl}_2\text{Ti}(\tau_2) + \text{NiAl}(\beta_1) + \text{Ni}_2\text{AlTi}$  (fase  $\tau_4$  no diagrama). As zonas mais escuras, zonas 5, 7, 8 e 11, não são facilmente identificadas pois as suas composições não podem ser inequivocamente associadas a uma fase; estas zonas podem corresponder à fase  $\text{NiTi}_2$  (fase  $\delta$ ) que dissolve 20% de alumínio ou a misturas de  $\text{NiTi}_2 + \alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ , ou ainda, a misturas de  $\text{Ni}_2\text{AlTi} + \alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ . A composição destas regiões é a única que se afasta da linha que une as composições dos monoaluminetos de níquel e titânio.

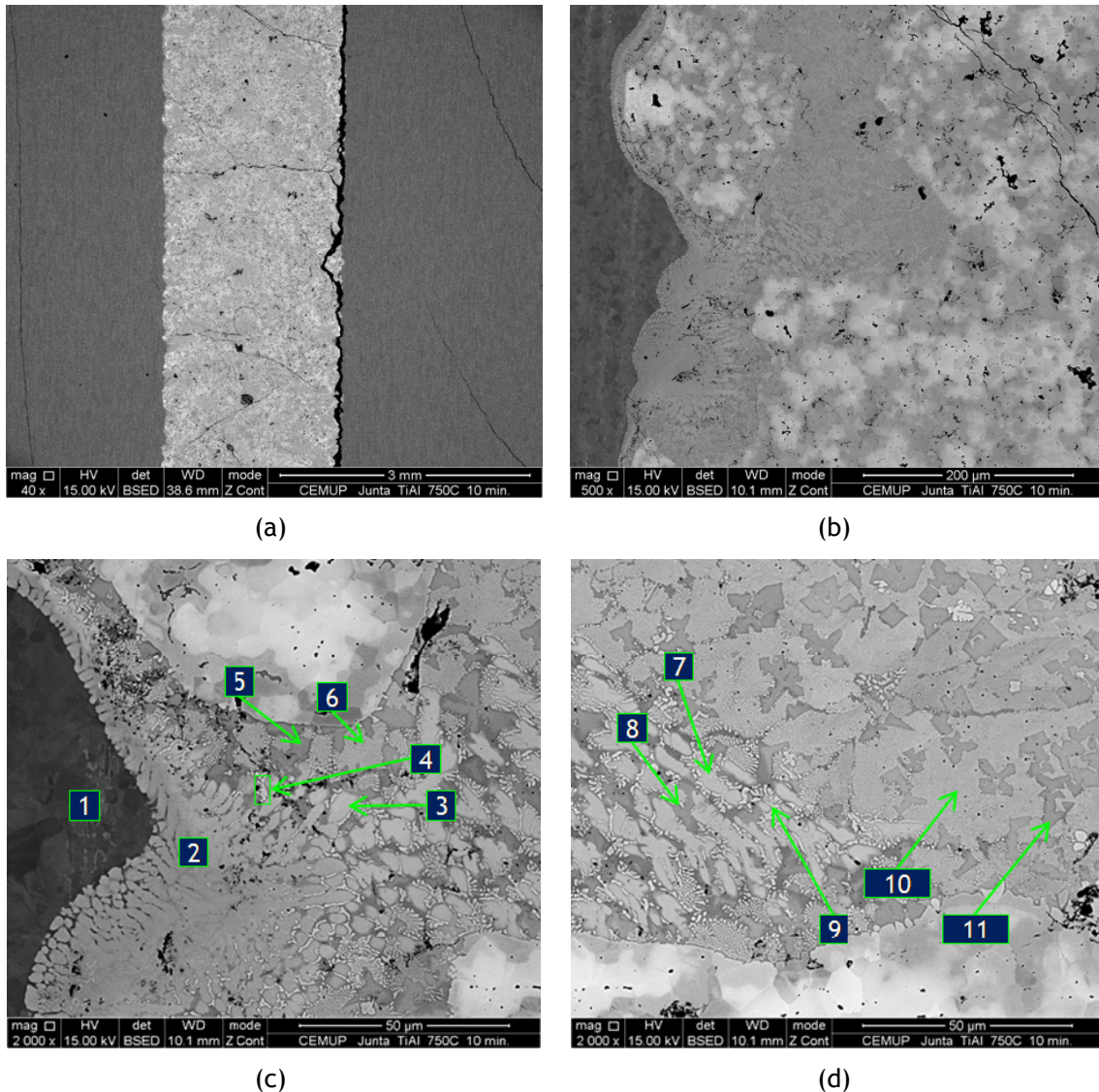


Figura 48 - Imagens de electrões retrodifundidos de SEM da ligação do teste 2. Compacto entre substratos (a), interface direita entre o compacto e o substrato (b), sequência de pormenores ao longo de 300µm a partir do interface para o interior do compacto (c), (d) e (e), e pormenor de uma região com precipitados (f).



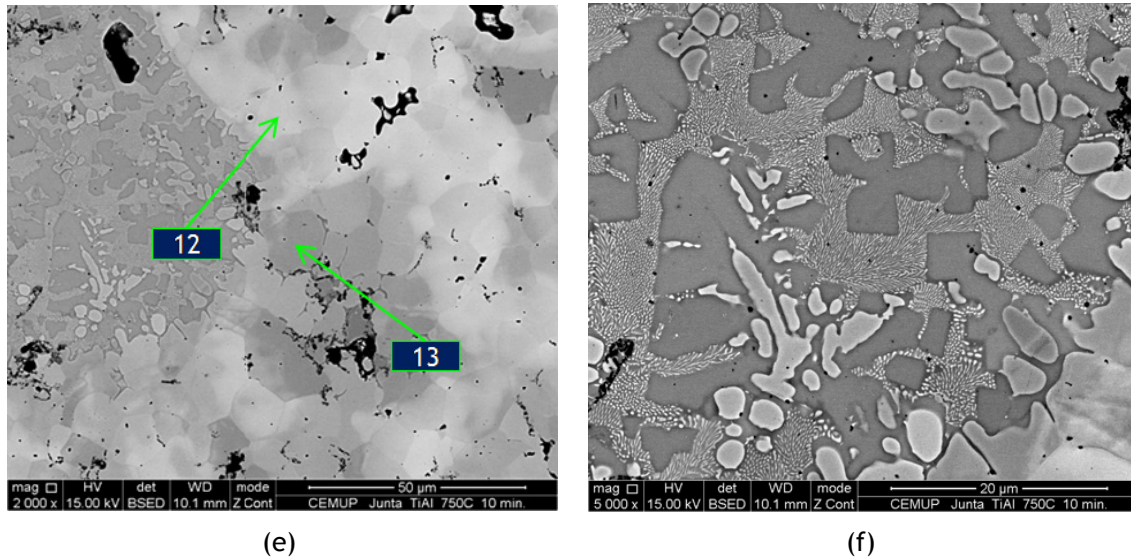


Figura 49 (continuação) - Imagens de electrões retrodifundidos de SEM da ligação do teste 2. Compacto entre substratos (a), interface direita entre o compacto e o substrato (b), sequência de pormenores ao longo de 300µm a partir da interface para o interior do compacto (c), (d) e (e), e pormenor de uma região com precipitados (f).

Tabela 13 - Análises EDS e estimativa de fases presentes nas diversas zonas da figura 44.

Zona	Ni (%at.)	Al (%at.)	Ti (%at.)	Cr (%at.)	Nb(%at.)	Fase
1	0,74	49,66	44,39	2,1	2,77	TiAl
2	17,92	47,55	30,51	1,44	2,22	NiAl <sub>2</sub> Ti
3	20,57	47,87	26,26	0,94	3,97	NiAl <sub>2</sub> Ti
4	38,63	48,37	11,75	0,73	0,33	NiAl
5	24,07	19,61	53,93	0,38	1,81	α <sub>2</sub> -Ti <sub>3</sub> Al + NiTi <sub>2</sub> (Al)
6	30,57	48,22	18,83	0,81	1,33	NiAl <sub>2</sub> Ti + NiAl
7	22,57	25,88	47,08	0,89	3,03	α <sub>2</sub> -Ti <sub>3</sub> Al + Ni <sub>2</sub> TiAl
8	24,08	20,20	53,40	0,73	1,30	α <sub>2</sub> -Ti <sub>3</sub> Al + NiTi <sub>2</sub> (Al)
9	44,36	50,62	4,41	0,22	0,26	NiAl
10	29,87	47,94	19,60	0,99	1,34	NiAl <sub>2</sub> Ti + NiAl
11	25,04	19,42	52,53	0,69	1,92	α <sub>2</sub> -Ti <sub>3</sub> Al + NiTi <sub>2</sub> (Al)
12	55,66	43,53	0,25	0,26	0,10	NiAl
13	45,14	53,95	0,45	0,2	0,15	NiAl

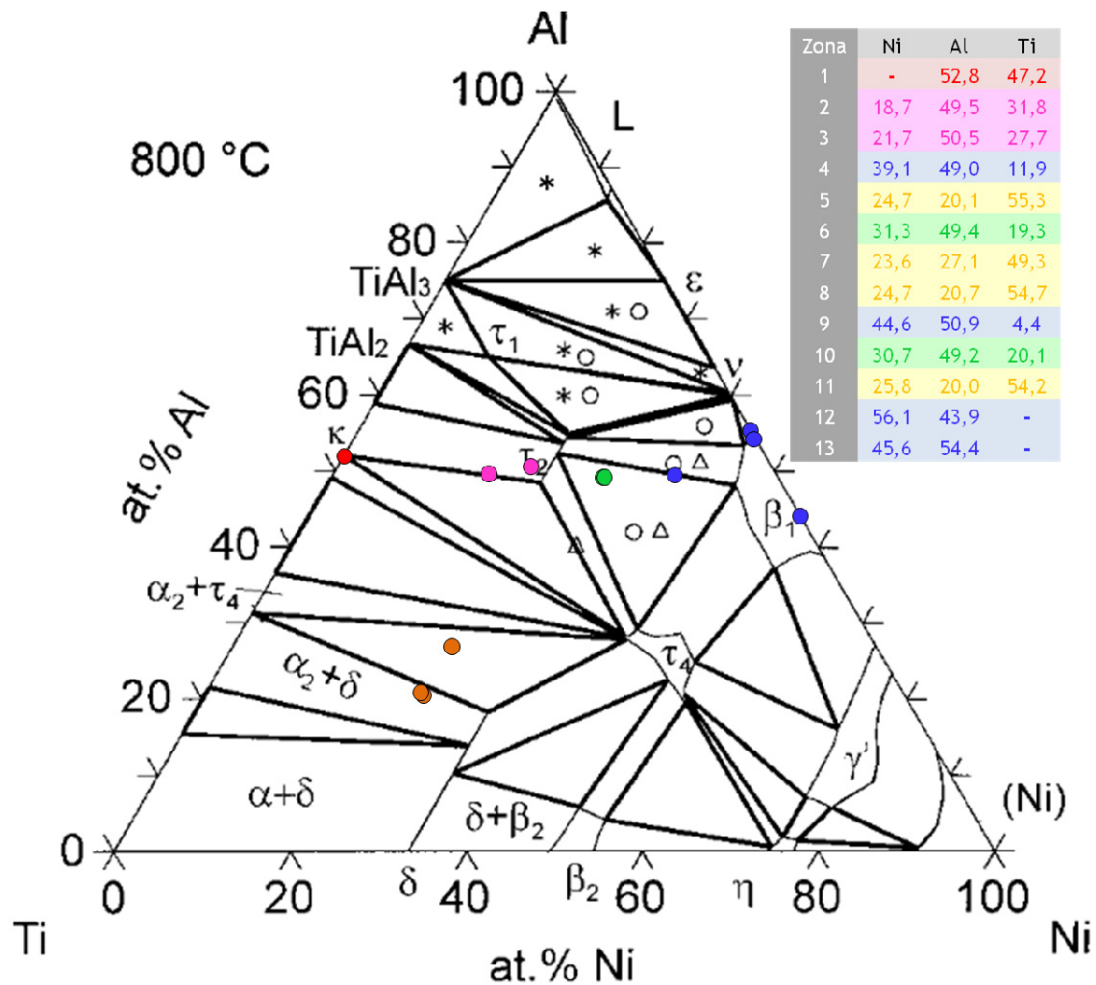


Figura 50 - Diagrama ternário de equilíbrio do sistema Ni-Al-Ti [19, 20].

Nas ligações que utilizam como material de adição filmes finos de multicamadas [16], a interdifusão entre essas multicamadas e a liga de  $\gamma$ -TiAl origina a formação de uma só camada interfacial de  $\text{NiAl}_2\text{Ti}$ , não se observando o constituinte celular nem a fase rica em titânio presentes quando se usam pós.

As diferenças observadas entre as zonas da interface das ligações com multicamadas e com pós podem dever-se a dois factores: 1) à reactividade entre o níquel e o alumínio, superior nas multicamadas devido à proximidade entre os reagentes e 2) à espessura da própria interface, menor que  $10\mu\text{m}$  nas multicamadas e cerca de  $2\text{mm}$  nos pós. [21]

## 6. Conclusões

Depois dos ensaios e das análises realizadas, do tratamento e discussão dos resultados, que informação útil se pode retirar deste trabalho? As conclusões são apresentadas pela mesma sequência em que o foram os resultados.

A reacção entre o níquel e o alumínio é de facto exotérmica e a quantidade total de calor libertado não é uma função explícita da taxa de aquecimento ou da compactação em verde. Porém, a intensidade dessa libertação é fortemente condicionada pela taxa de aquecimento, aumentando para aquecimentos mais rápidos; este efeito é reforçado pela pressão de compactação dos pós, sendo maior para pressões maiores. O regime em que a reacção entre o níquel e o alumínio ocorre (um ou dois picos exotérmicos), que depende da taxa de aquecimento e da pressão de compactação, é decisivo na intensidade; uma libertação de calor que ocorre num pico apenas é várias vezes mais intensa, podendo apelidar-se de explosão térmica. O aumento da taxa de aquecimento tem também influência nas temperaturas à qual se verifica este fenómeno, provocando um aumento da temperatura de ignição. O aumento da pressão de compactação em verde, em contrapartida, tem um efeito inverso, trazendo a temperatura de ignição para valores mais baixos.

Os pós não compactados permanecem muito pouco reactivos até perto da temperatura à qual ocorre a SHS (600°C). A 750°C, após o pico da reacção, as partículas maiores apresentam zonamento de composição. Neste processo são formados vários intermetálicos a partir dos reagentes metálicos, nomeadamente  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{NiAl}$  e  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  e é libertada uma quantidade relativamente alta de calor num curto período de tempo, devido à natureza exotérmica das reacções. Entre 750 e 1000°C as reacções progridem com uma cinética bastante mais reduzida, não sendo detectado nenhum pico de calor; a formação de  $\text{NiAl}$  ocorre consumindo o  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  e o  $\text{Ni}$ .

Os pós compactados a 159 e 318MPa, aquecidos entre 3 e 30°C/min. e os compactos de 637MPa aquecidos entre 3 e 10°C/min. também apresentam um zonamento idêntico ao dos pós não compactados após a reacção; a taxa de aquecimento tem influência na coesão dos pós depois de reagidos. Os compactos de 637MPa aquecidos a 30°C/min. não possuem zonamento mas apresentam-se com uma composição homogénea, equimolar, de  $\text{NiAl}$ .

A ligação por difusão no estado sólido de  $\gamma\text{-TiAl}$  utilizando pós compactos de níquel e alumínio como material de adição resulta numa interface de união complexa, com a

presença provável de compostos como  $\text{NiAl}_2\text{Ti}$ ,  $\text{NiAl}$  e  $\text{NiTi}_2(\text{Al})$ , distribuídos por regiões mono e bifásicas. A existência de poros e fissuras na interface demonstra a necessidade de aprofundar este estudo.



## 7. Sugestões e propostas para trabalhos futuros

Há ainda um longo caminho a percorrer no que diz respeito à compreensão que este estudo proporcionou quanto a formação dos aluminetos de níquel a partir de pós metálicos; mais ainda falta conhecer sobre a viabilidade técnica do uso destes aluminetos, nomeadamente o NiAl, como material de adição em processos de união de ligas de  $\gamma$ -TiAl. Conforme já salientado na presente dissertação, o estudo da ligação por difusão utilizando pós de níquel e alumínio adoptou um carácter bastante introdutório e, portanto, serão necessários mais ensaios para avaliar o impacto que os diferentes parâmetros estudados detêm sobre o processo. Ainda faltará a execução de uma adequada caracterização mecânica e microestrutural.

Antes disso, porém, a investigação sobre a formação dos aluminetos de níquel poderá ser enriquecida à custa de novas experimentações. A utilização de uma gama de pressões de compactação mais vasta e um maior conjunto de taxas de aquecimento conferirão mais amplitude e consistência aos resultados de DSC. Ainda, seria interessante ensaiar compactos com aplicação de pressão durante o aquecimento e averiguar a influência desta na temperatura de ignição, no calor libertado e na microestrutura; esta última, juntamente com análise química e difracção de raio-X, fornecerão um entendimento mais preciso sobre a reacção se forem referentes aos pós imediatamente antes e logo após cada pico exotérmico.

## 8. Bibliografia

- [1] Duarte, L.I.; *Ligações no estado sólido de  $\gamma$ -TiAl*; Tese de Mestrado em Engenharia de Materiais, Universidade do Porto, Porto 2005.
- [2] Deevi, S.C., Sikka V. K. e Liu, C.T.; *Processing, properties, and applications of nickel and iron aluminides*; Progress in Materials Science 42 (1997) pp. 177-192.
- [3] Dey, G.K.; *Physical metallurgy of aluminides*; Sadhana 28 (2003) pp. 247-262.
- [4] Morsi, K; *Review: reaction synthesis processing of Ni-Al intermetallic materials*; Materials Science and Engineering (2001) pp.1-15.
- [5] Scheppe, F., Sahm P.R., Hermann, W., Paul, U. e Preuhs, J.; *Nickel aluminides: a step toward industrial application*; Materials Science and Engineering (2002) pp. 596-601.
- [6] Witczak, Z., Witczak, P., Jemielniak, R. e Mazur, A.; *Microstructure and mechanical properties of NiAl produced in the SHS process induced by low-temperature hydrostatic extrusion*; Journal of Materials Science 39 (2004) pp. 5511-5515.
- [7] Enayati, M.H., Karimzadeh, F. e Anvari, S.Z.; *Synthesis of nanocrystalline NiAl by mechanical alloying*; Journal of Materials Processing Technology 200 (2008) pp. 312-315.
- [8] Guedes, A.J.; *Ligação de uma liga  $\gamma$ -TiAl por brasagem por difusão*; Tese de Doutoramento em Engenharia Mecânica, Universidade do Minho, 2004.
- [9] Ramos, A.S., Vieira, M. T., Simões, S., Viana, F. e Vieira, M.; *Joining of superalloys to intermetallics using nanolayers*; Advanced Materials Research 59 (2009) pp. 225-229.
- [10] Saunders, N., Miodownik, A. P.; *Calphad : Calculation of phase diagrams : A comprehensive guide*; Oxford : Pergamon, 1998.
- [11] Malheiros, L.F.; *Sebenta da disciplina de Química-Física do MIEMM, FEUP*.
- [12] Philpot, K.A., Munir, Z.A. e Holt, J.B.; *An investigation of the synthesis of nickel aluminides through gasless combustion*; Journal of Materials Science 22 (1987) pp. 159-169.

- [13] Plazanet, L. e Nardou, F.; *Reaction process during relative sintering of NiAl*; Journal of Materials Science 33 (1998) pp. 2129-2136.
- [14] Dong, S., Hou, P., Cheng, H., Yang, H. e Zou, G.; *Fabrication of intermetallic NiAl by self-propagating high-temperature synthesis reaction using aluminium nanopowder under high pressure*; Journal of Physics: Condensed Matter 14 (2002) pp. 11023-11030.
- [15] Zhu, H.X. e Abbaschian, R.; *Reactive processing of nickel-aluminide intermetallic compounds*; Journal of Materials Science 38 (2003) pp. 3861-3870.
- [16] Simões, S., Viana, F., Ventzke, V., Koçak, M., Ramos, A.S., Vieira, M.T., e Vieira, M.F.; *Joining of TiAl alloys using Ni/Al multilayers*; INCOMAM 08 - International Conference on Microscopy and Microanalysis. XLIII Congress of the Portuguese Microscopy Society, 30-31 de Outubro de 2008, Porto, Portugal.
- [17] Curfs, C., Turrillas, X., Vaughan, G.B.M., Terry, A.E., Kvik, Å. e Rodríguez, M.A.; *Al-Ni intermetallics obtained by SHS; A time resolved X-ray diffraction study*; Intermetallics 15 (2007) pp. 1163-1171.
- [18] Dunand, D.C.; *NiAl formation by annealing of infiltrated aluminium-nickel precursors*; Journal of Materials Science 29 (1994) pp. 4056-4060.
- [19] Huneau, B., Rogl, P., Zeng, K., Schmid-Fetzer, R., Bohn, M., Bauer, J.; *The ternary system Al-Ni-Ti Part I: Isothermal section at 900°C; Experimental investigation and thermodynamic calculation*; Intermetallics 7 (1999) pp. 1337-1345.
- [20] Zeng, K., Schmid-Fetzer, R., Huneau, B., Rogl, P., Bauer, J.; *The ternary system Al-Ni-Ti Part II: Thermodynamic assessment and experimental investigation of polythermal phase equilibria*; Intermetallics 7 (1999) pp. 1347-1359.
- [21] Simões, S., Viana, F., Ramos, A.S., Vieira, M.T., e Vieira, M.F.; *Microstructure evolution during Ni/Al multilayer reactions*; EMC 2008 - 14<sup>th</sup> European Microscopy Congress, September 1 - 5, 2008, Aachen, Germany.

Anexos

Lista de todos os picos identificados em XRD para cada uma das amostras ensaiadas, até 600, 750 e 1000°C.

600°C			750°C			1000°C		
d (Å)	I (%)	Fases	d (Å)	I (%)	Fases	d (Å)	I (%)	Fases
2,334	52,5	Al	4,859	8,3	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	4,901	0,6	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>
2,032	100	Ni	3,479	14,3	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	3,497	2,7	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>
2,018	28,1	Al	2,842	14,2	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> NiAl	2,884	7,5	NiAl
1,761	38,3	Ni	2,057	8,4	Ni <sub>3</sub> Al	2,865	11,1	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>
1,757	37,2	Ni	2,032	55,3	NiAl Ni	2,525	0,3	Ni <sub>3</sub> Al
1,431	17,7	Al	2,017	90,5	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	2,060	8,8	Ni <sub>3</sub> Al
1,245	36,3	Ni	2,003	100,0	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	2,041	47,1	NiAl Ni
1,220	23,3	Al	1,864	13,2	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	2,026	100,0	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> NiAl
1,169	7,6	Al	1,782	3,6	Ni <sub>3</sub> Al	1,868	1,4	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>
			1,761	22,6	Ni	1,784	2,7	Ni <sub>3</sub> Al
			1,746	4,6	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	1,771	1,3	Ni
			1,645	4,1	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> NiAl	1,751	0,7	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>
			1,476	4,7	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	1,667	1,5	NiAl
			1,434	1,6	NiAl	1,655	2,4	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>
			1,422	36,9	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	1,621	0,5	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>
			1,320	3,7	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	1,484	0,9	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>
			1,275	2,8	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> NiAl	1,444	6,1	NiAl
			1,261	1,4	Ni <sub>3</sub> Al	1,433	12,5	NiAl
			1,246	16,1	Ni	1,426	4,7	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>
			1,223	2,4	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	1,324	0,4	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>
			1,192	2,3	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	1,298	0,5	NiAl
			1,164	24,8	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> NiAl	1,291	1,4	NiAl
			1,162	38,3	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	1,282	1,6	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>
			1,154	12,6	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	1,262	1,5	Ni <sub>3</sub> Al
			1,132	2,1	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	1,197	0,2	Ni <sub>3</sub> Al
						1,179	10,5	NiAl
						1,169	27,1	NiAl
						1,167	4,3	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>
						1,158	2,1	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>
						1,120	0,3	Ni <sub>3</sub> Al
						1,095	0,2	Ni <sub>3</sub> Al